

Fragmentation  
organischer Moleküle und Messung ihres  
Vibrationsspektrums insitu mittels Inelastischer- Elektron-  
Tunnel- Spektroskopie nach MeV Ionenbestrahlung  
bei 4.2 und 293 Kelvin

von

Rainer Behrle

aus

Regensburg

*Diss  
Regensburg  
1985*



Digitized by the Internet Archive  
in 2026





Fragmentation  
organischer Moleküle und Messung ihres  
Vibrationsspektrums insitu mittels Inelastischer- Elektron-  
Tunnel- Spektroskopie nach MeV Ionenbestrahlung  
bei 4.2 und 293 Kelvin

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

**Rainer Behrle**

aus

**Regensburg**

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen  
Fakultäten der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung : 20. Dezember 1985

Vorsitzender der Prüfungskommission : Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte : Prof. Dr. G. Saemann-Ischenko

Zweitberichterstatte : Prof. Dr. H. Wühl (Karlsruhe)



Inhaltsverzeichnis

Seite

1.0 Einführung und Motivation

|     |                                     |   |
|-----|-------------------------------------|---|
| 1.1 | Interstellare Materie               | 1 |
| 1.2 | Strahlenchemie                      | 2 |
| 1.3 | Elektronenspektroskopische Methoden | 2 |
| 1.4 | Ausblick                            | 3 |

2.0 Theoretische Grundlagen zur IETS

|     |                                |    |
|-----|--------------------------------|----|
| 2.1 | Allgemeines                    | 5  |
| 2.2 | Elastischer Tunnelstrom        | 9  |
| 2.3 | Inelastischer Tunnelstrom      | 13 |
| 2.4 | Weitere Eigenschaften von IETS | 14 |

3.0 IETS vor Bestrahlung

|     |                                                                       |    |
|-----|-----------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1 | undotierte Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pb Kontakte             | 17 |
| 3.2 | HCOOH..... Ameisensäure                                               | 19 |
|     | DCOOD..... Ameisensäure-d <sub>2</sub>                                |    |
| 3.3 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH..... Benzoesäure                   | 25 |
|     | C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> COOH..... Benzoesäure-d <sub>5</sub>    |    |
| 3.4 | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH..... Capronsäure | 33 |
|     | CH <sub>3</sub> CH=CHCH=CHCOOH..... Sorbinsäure                       |    |

4.0 Experimentelles

|     |                                           |    |
|-----|-------------------------------------------|----|
| 4.1 | Herstellung der Tunnelkontakte            | 36 |
| 4.2 | Dotierung der Tunnelkontakte              | 39 |
| 4.3 | Prüfung der Probengüte                    | 44 |
| 4.4 | Elektronik                                | 45 |
| 4.5 | Das Bestrahlungsexperiment                | 48 |
|     | 4.5.1 Tieftemperatur - Bestrahlungsanlage | 48 |
|     | 4.5.2 Probenmontage                       | 50 |
|     | 4.5.3 Elektronischer Energieverlust       | 51 |

|                                           |                                                                       |     |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| der Projektile                            |                                                                       |     |
| 4.6                                       | Messungen                                                             | 53  |
| 4.6.1                                     | Tunnelwiderstand $R_S$                                                | 53  |
| 4.6.2                                     | Nachweis der supraleitenden<br>Energieslücke                          | 54  |
| 4.6.3                                     | Dynamische Leitfähigkeit                                              | 54  |
| 4.6.4                                     | IETS - Spektren                                                       | 55  |
| 4.6.5                                     | Energie - Kanal Eichung                                               | 57  |
| 4.7                                       | Normierung und Untergrundabzug                                        | 58  |
| <br><u>5.0 Die Tunnelbarriere</u>         |                                                                       |     |
| 5.1                                       | Leitfähigkeiten von unbestrahlten Kontakten                           | 61  |
| 5.2                                       | Das Barrierenmodell                                                   | 64  |
| 5.3                                       | Leitfähigkeiten bestrahlter Kontakte                                  | 71  |
| 5.3.1                                     | Der Widerstand $R_S$                                                  | 71  |
| 5.3.2                                     | Tunnelbarrieren                                                       | 77  |
| <br><u>6.0 IETS nach Ionenbestrahlung</u> |                                                                       |     |
| 6.1                                       | undotierte Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pb Kontakte             | 87  |
| 6.2                                       | HCOOH..... Ameisensäure                                               | 95  |
|                                           | DCOOD..... Ameisensäure-d <sub>2</sub>                                |     |
| 6.3                                       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH..... Benzoesäure                   | 104 |
|                                           | C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> COOH..... Benzoesäure-d <sub>5</sub>    |     |
| 6.3.1                                     | nach Protonenbestrahlung                                              | 104 |
| 6.3.2                                     | nach Sauerstoffbestrahlung                                            | 116 |
| 6.4                                       | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH..... Capronsäure | 124 |
|                                           | CH <sub>3</sub> CH=CHCH=CHCOOH..... Sorbinsäure                       |     |
| <br><u>7.0 Zusammenfassung</u>            |                                                                       | 133 |
| <br><u>8.0 Anhang</u>                     |                                                                       |     |
| 8.1                                       | Bezeichnung der Normalschwingungen                                    | 136 |
| 8.2                                       | Normalschwingungen des Benzolrings                                    | 137 |
| <br><u>9.0 Literaturverzeichnis</u>       |                                                                       | 140 |



## 1.0 Einführung\_

Das Studium strahleninduzierter Veränderungen molekularer Strukturen wird seit Jahren mit großem Interesse in der Strahlenchemie, Physik und Astronomie verfolgt. Die Frage ist, wie verschiedene Moleküle und chemische Bindungstypen auf elektromagnetische Strahlung und Teilchenstrahlung reagieren und welche Temperatureffekte dabei eine Rolle spielen. Um diese Fragestellung zu vertiefen, soll dies im folgenden an drei ausgewählten Gebieten erläutert werden.

### 1.1 Interstellare Materie

Ein umfassendes Teilgebiet der Astrophysik widmet sich dem Studium der Eigenschaften interstellarer Materie. Über 50 verschiedene Moleküle sind inzwischen durch radioastronomische Beobachtungsmethoden in interstellaren Gaswolken nachgewiesen worden /Win83/Win85/. Nebeneinander existieren stabile und äußerst instabile und reaktive Moleküle, Radikale, Ionen und Isomere, wobei organische Moleküle gegenüber anorganischen Verbindungen dominieren. Das Molekülspektrum reicht von  $H_2$  bis zu längeren Kettenmolekülen aus den Elementen H, C, O, N, S und Si, während organische Ringverbindungen fast völlig fehlen. Alle diese Moleküle sind einem ständigen Strahlungsfeld elektromagnetischer Strahlung bis hin zu MeV Gamma-Energien ausgesetzt. Teilchenstrahlung, wie beispielsweise die des Sonnenwindes, und tiefe Temperaturen im interstellaren Raum schaffen weitere extreme Verhältnisse. Für das Verständnis der chemischen Molekülbildung im interstellaren Raum müssen deshalb beide Faktoren, nämlich Temperatur und Strahlungshintergrund berücksichtigt werden. Beide Phänomene tragen zu den ablaufenden chemischen Prozessen bei. Tiefe Temperaturen stabilisieren Molekülfragmente und lassen trotzdem noch hohe Reaktionsraten bei der Synthese komplexerer Moleküle erwarten /Sim77//Hun79/. Gleichwohl kann hochenergetische Ionenstrahlung beispielsweise in einer  $H_2O/CO_2$  Mischung bei ca. 9 Kelvin zur Bildung von Formaldehyden führen. /Pir82/. Simulationsexperimente und Analysemethoden, die der Fragestellung

## Einführung

des Strahlenschadens organischer Materie nachgehen, sollten deshalb auch möglichst bei tiefen Temperaturen durchführbar sein.

### 1.2. Strahlenchemie

Temperaturabhängigkeiten in der Radiolyse ( Gamma- Bestrahlung ) und Photolyse ( IR- u. UV- bestrahlung ) sind im Bereich der Strahlenchemie seit langem bekannt. Die zur Synthese neuer Substanzen notwendigen Reaktionsprodukte werden hier durch Belichtung mit elektromagnetischer Strahlung erzeugt. Dabei werden beispielsweise unterschiedliche Raten für das Aufbrechen von C-C Bindungen im Vergleich zu C-H Bindungen nach Tieftemperaturbestrahlung beobachtet /Til82/. Auch können gelegentlich bestimmte Fragmente nur bei tiefen Temperaturen erzeugt und stabilisiert werden.

### 1.3. Elektronenspektroskopische Methoden, Cryoprotection

Durch die Arbeiten von G.Siegel, R.M. Glaeser und V.E. Cosslett /Sie72//Gla78//Cos78/ ist bekannt, daß hochauflösende Elektronenspektroskopie von Dünnschichten organischer Materie nicht durch apparative Parameter in ihrer Auflösung beschränkt ist. Vielmehr stellt man fest, daß der Drang nach höherer Auflösung durch Verwendung höherer e<sup>-</sup>-Energien und höherer e<sup>-</sup>-Dosen zu Struktur- und Kontraständerungen und schließlich zur völligen Zerstörung des Targets führt. Untersuchungen biologischer und chemischer Substanzen durch das e<sup>-</sup>-Mikroskop machen deshalb zunehmend vom sogenannten Kryoschutz ( Cryoprotection ) Gebrauch. Das heißt, ein Abkühlen des Targets bis auf flüssig Helium Temperatur ermöglicht bis zum Faktor 5 höhere Elektronenfluenzen, bevor eine Zerstörung des Targets beobachtet wird /Par80/Die80/. Dieser Effekt ist durchaus zu erwarten, da mit fallender Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit neu entstehender Molekülbruchstücke abnimmt. Eine höhere Wahrscheinlichkeit der Ausheilung von Brüchen in chemischen Bindungen

und geringere Massenverluste durch Verdampfen von Targetmaterial /Dub75/ sind die Folge ( sog. "cage"-effect ).

Ähnliche Beobachtungen von Cryoprotection werden bei Röntgenbeugungsexperimenten /Pet75/ und Elektronenbeugungsexperimenten /Sie72/ gemacht. Letztere lassen jedoch nicht direkt auf intramolekulare Strahlenschäden schließen. Die beobachteten Änderungen können auch durch Umlagerungen ganzer Moleküle gedeutet werden. Um intramolekulare Effekte zu sehen, wie z.B. die Zerstörung chemischer Bindungen oder gar die Bildung neuer Bindungen im Molekül, muß das Molekülvibrationsspektrum gemessen werden.

#### 1.4. Ausblick

Wie später noch näher erläutert wird, bietet hier die Inelastische-Elektron- Tunnel- Spektroskopie (IETS) auf Grund ihrer hohen Empfindlichkeit zur Analyse von Monolagen chemischer Substanzen und auf Grund der gleichzeitigen Nachweisbarkeit von infrarot- und raman-aktiven Moden viele Vorteile zum Studium des intramolekularen Strahlenschadens organischer Materie als Funktion der Temperatur.

**Alternativmethoden** zur Molekülspektroskopie, wie Raman- und Infrarot- Spektroskopie tasten zwar den gleichen Energiebereich ab, sind aber für ein Tieftemperaturexperiment (  $T \approx 4.2 \text{ K}$  ) an Monolagen der zu untersuchenden Substanz weniger geeignet.

In dieser Arbeit wird nun zunächst ein Überblick über Grundlagen und Eigenschaften der Inelastischen- Elektron- Tunnel- Spektroskopie gegeben, insofern sie für ein Bestrahlungsexperiment von Bedeutung sind. Es werden die IETS- Vibrationsspektren für die untersuchten Substanzen vor Ionenbestrahlung diskutiert, um zu einer sicheren Peakindizierung zu gelangen. Im Anschluß daran werden die experimentellen Schritte der Probenpräparation, Dotierung, Datenaufnahme und der Bestrahlung am Erlangerer Tandem Van de Graaff Beschleuniger besprochen. Es folgt in Kapitel 5 eine Diskussion des elastischen Tunnelstromes nach Bestrahlung an Hand von angepaßten Tunnelbarrieren an die Messungen der dynamischen Leitfähigkeiten. In Kapitel 6

## Einführung

werden die IETS Bestahlungsergebnisse nach 3 MeV Protonenbestrahlung und 10 MeV Sauerstoffbestrahlung für unterschiedliche Bestahlungstemperaturen ( 4.2 und 293 K ) miteinander verglichen und den einzigen bislang bekannten IETS Ergebnissen für Raumtemperatur Elektronenbestrahlung gegenüber- gestellt.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Allgemeines

Die Inelastische- Elektron- Tunnel- Spektroskopie ( IETS ) erlaubt die Bestimmung der molekularen Vibrationsmoden adsorbierter Moleküle mit höchster Nachweisempfindlichkeit. Sie wurde erstmalig von R.C. Jaklevic und J. Lambe /Jak66/ beim Studium der Strom-Spannungs Kennlinie von Metall- Isolator- Supraleiter Tunnelkontakten entdeckt. Sie deuteten die Nichtlinearität in der Strom Spannungs- Kennlinie (  $I(U)$ - Kennlinie ) richtig als die Anregungen von molekularen Vibrationen der durch das Pumpenöl im Präparationspumpstand verursachten Kohlenwasserstoff- Verunreinigungen. Das Prinzip der Messungen zeigt Bild 2.1.

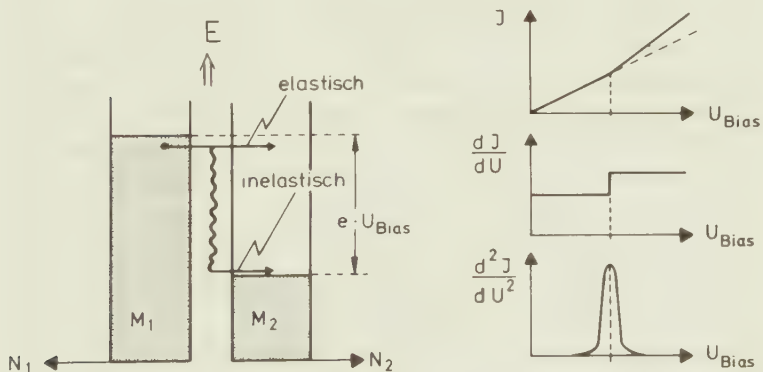


Bild 2.1: Prinzip des Nachweises inelastischer Anregungen in einem Metall- Isolator- Metall Tunnelkontakt. Eine inelastische Anregung in der Barriere führt zu einem zusätzlichen Tunnelstrom, sodaß der Gesamtstrom gegenüber dem rein elastischen Tunnelstrom erhöht ist. Ein Knick in der  $I(U)$ - Kennlinie ist die Folge, der durch Messung der zweiten Ableitung nachgewiesen wird.

An zwei durch eine dünne Tunnelbarriere getrennte Metalle  $M_1$  und  $M_2$  wird eine Spannung  $U_{\text{Bias}}$  angelegt. Setzt man nun in einer einfachen Betrachtungsweise die Tunnelwahrscheinlichkeit konstant, so ist der Strom  $I$  der von  $M_1$  nach  $M_2$  tunnelnden Elektronen zum einen der Anzahl der besetzten Zustände in  $M_1$  proportional und zum anderen der Anzahl der unbesetzten Zustände, in die das Elektron tunneln kann, in  $M_2$  proportional:

$$I \approx \int N_1(E-eU) f(E-eU) N_2(E) [1-f(E)] dE \quad (\text{Glg.:2.1})$$

$N_{1/2}$  : elektronische Zustandsdichte in Metall 1 bzw. 2

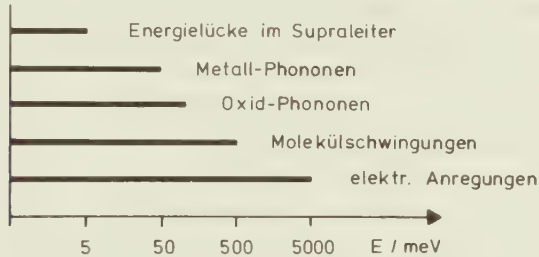
$f$  : Fermiverteilungsfunktion

Das bedingt für kleine äußere Spannungen ( $U$  und  $T \Rightarrow 0 \text{ K}$ ), wie in Bild 2.1b gezeigt, einen linearen Strom- Spannungsverlauf. Ist die Biasspannung nun genügend groß, sodaß die Elektronen auch noch nach einem inelastischen Energieverlust  $\hbar\omega = eU$  einen nicht besetzten Elektronenzustand finden können, steigt die Anzahl der freien Zustände, die das Elektron "sieht" und folglich auch der Strom. Es entsteht ein Knick im  $I(U)$ - Verlauf, der als Peak in der zweiten Ableitung nachgewiesen werden kann.

Gelingt es bei der Präparation des Tunnelkontaktes gezielt chemische Substanzen in der Barriere mit einzubauen, kann mit IETS auf diese Weise das komplette Vibrationsspektrum dieser Dotier-substanz gemessen werden, wie es zum Beispiel auch Ziel der Infrarot- oder Ramanspektroskopie ist.

Je nach Wahl des Elektrodenmaterials für  $M_1$  und  $M_2$  und der Mess-temperatur, erwartet man noch weitere Strukturen im  $I(U)$ - Verlauf. Supraleitende Elektroden bewirken, wie im Energieschema Bild 2.2 angedeutet, auf Grund ihrer Energielücke in der elektronischen Zustandsdichte an der Fermienergie, starke Nichtlinearitäten für  $|U_{\text{Bias}}| < 5 \text{ mV}$ . Zu höheren Energien folgen Metallphononen, die durch starke Elektron- Phonon- Wechselwirkung ( wie z.B. in Pb ) die elektronische Zustandsdichte des Supraleiters und damit den

elastischen Tunnelstrom modulieren /Adr81/. Energien bis ca. 500 mV decken den gesamten Bereich der für IETS bedeutenden Anregungen von Oxidphononen und Molekülvibrationen ab. Bei noch höheren Energien, bzw. Biasspannungen, werden schließlich noch Anregungen in der elektronischen Bandstruktur nachweisbar.



**Bild 2.2:** Energieschema der in Tunnelkontakten beobachteten elastischen und inelastischen Prozesse.

Sind die einzelnen Informationsanteile in der  $I(U)$  Kennlinie noch gut durch ihre energetische Lage voneinander zu trennen, so liegen sie doch in der durch sie bewirkten Abweichung von einem linearen  $I(U)$ -Verlauf, und damit in ihrer Nachweisbarkeit, um Größenordnungen auseinander. Tabelle 2.1 zeigt dies für die üblichen Tunnelexperimente wie das Tunnelmikroskop /Bin82/, den Nachweis der Energieschlücke in Supraleitern, sowie den Nachweis von Metallphononen, Molekülvibrationen und von elektronischen Anregungen.

Die Änderung des Elektrodenabstandes in einem Tunnelkontakt um 1 Å hat eine Änderung des Tunnelwiderstandes bis um eine Größenordnung zur Folge. Das bedeutet, daß, wie in der Tunnelmikroskopie gezeigt /Bin82/, mechanisch einstellbare Tunnelkontakte zur Auflösung atomarer Größenordnungen noch eine hinreichend hohe Stabilität aufweisen. Neuere Entwicklungen, wie etwa die der Squeezable-Elektron-Tunnel-Junctions /Mor84/, demonstrieren, daß man mit mechanisch justierten Tunnelkontakten sogar in der Lage sein kann Metallphononen nachzuweisen, die einen viel kleineren Beitrag zu den Leitfähigkeitsänderung liefern. Dahingegen muß man für IETS dazu

übergehen den Tunnelabstand durch eine feste Oxidbarriere vorzugeben, um eine hinreichende Stabilität zu gewinnen. Obgleich zwischenzeitlich eine Vielzahl von Metall- Isolator- Metall Tunnelementen untersucht worden sind, wurde in dieser Arbeit auf die klassische Kombination Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb zurückgegriffen, welche sich durch hohe Spannungsfestigkeit der Barriere, hervorragende Adsorbtionseigenschaften der Oxid- Oberfläche und geringen Einfluß der Gegenelektrode auf die energetische Lage der IETS - Resonanzen auszeichnet.

|                    | $\Delta R / R$ | $\Delta d$ |
|--------------------|----------------|------------|
| TUNNELMIKROSKOP    | 100 %          | 1 Å        |
| ENERGIELÜCKE im SL | 10 %           | 0.1 Å      |
| METALLPHONONEN     | 1%             | 0.01 Å     |
| MOLEKÜLSCHWINGUNG. | 0.1%           | 0.001 Å    |
| ELEKTR. ANREGUNGEN | 0.1%           | 0.001 Å    |

Tabelle 2.1: Vergleich der maximal zulässigen Instabilität  $\Delta d$  des Elektrodenabstandes für verschiedene Tunnelexperimente. Immer kleinere Änderungen des Tunnelwiderstandes  $\Delta R/R$  auf Grund der einzelnen elastischen und inelastischen Prozesse bedingen immer höhere Anforderungen an die Stabilität des Abstandes zwischen beiden Elektroden.

Zahlreich sind dementsprechend auch die Anwendungen in der dieser Typ von Kontakt Verwendung findet. Sie reichen von Untersuchungen katalytischer Reaktionen über Studien des Korrosionsschutzes von Aluminiumoberflächen bis zum Spurennachweis gasförmiger oder gelöster anorganischer und organischer Verbindungen. Für einen vollständigen und aktuellen Überblick werden deshalb dem interessierten Leser die Proceedings der Int. Conf. on Electron

Tunneling 1977 /Wol78/, ein Fachbuch über IETS /Han82/ sowie eine gutsortierte Literaturübersicht von K.W. Hipps /Hip83/ empfohlen.

## 2.2 Elastischer Tunnelstrom

Hinsichtlich des Verständnisses der Beiträge inelastischer Prozesse zum gesamten Tunnelstrom ist die Theorie des elastischen Tunnelstromes von grundlegender Voraussetzung. Auf sie wird im folgenden für den Spezialfall der 'klassischen' Kombination, das heißt, für einen Normalleiter-Isolator-Supraleiter Tunnelkontakt, näher eingegangen.

Das Energie-Zustandsdichte Diagramm, wie es für einen derartigen Kontakt ( z.B. Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb bei 4.2 K ) typisch ist, ist in Bild 2.3 gezeigt. Eine Aluminiumoxidbarriere, und gegebenenfalls eine Monolage organischer Dotiersubstanz, trennen die normalleitende Al-Elektrode vom supraleitenden Blei. Durch Anlegen einer äußeren Spannung  $|U_{Bias}| < 0.5$  V werden die Fermienergien  $E_F(Al)$  und  $E_F(Pb)$  um den Betrag  $\Delta E = eU_{Bias}$  gegeneinander verschoben. Mit  $\Delta E \ll E_F(Al)$  kann die elektronische Zustandsdichte im Aluminium in Bereich  $E_F(Al) \pm \Delta E$  als konstant angenommen werden.

Es gilt :  $N_{Al}(E) := N_{Al} = \text{constant}$  ; (Glg.:2.2)

Gleiches trifft für die Bleielektrode zu. Allerdings ist hier die elektronische Zustandsdichte mit einem BCS- Faktor für die Beschreibung der Energielücke  $\Delta_{Pb}$  versehen.

Wir erhalten 1:

$$N_{Pb}(E) := N_{Pb} * \operatorname{Re} \left[ \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta_{Pb}^2}} \right] \quad (\text{Glg.:2.3})$$

<sup>1</sup> o.B.d.A :  $E_F(Pb) := 0$

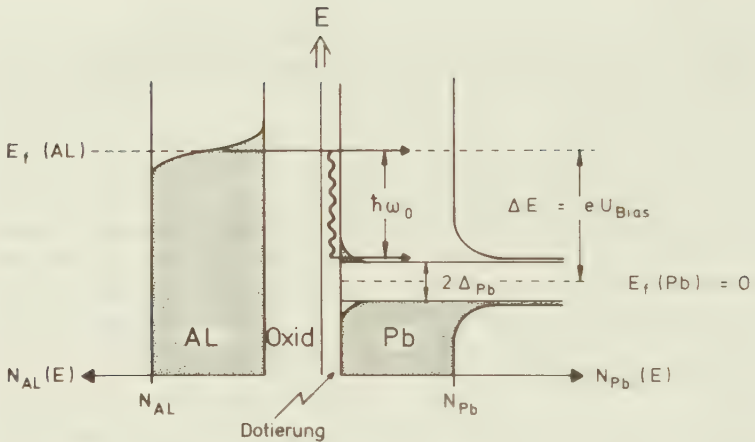


Bild 2.3 : Energie-Zustandsdichte Diagramm für einen Normalleiter-Isolator-Supraleiter Tunnelkontakt ( z.B. Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb bei 4,2 K ).

Allgemein erhält man für den Tunnelprozess aus erster Ordnung Störungsrechnung gemäß Fermi's Goldener Regel die Zahl der tunnelnden Elektronen pro Zeit und Energieintervall,

$$\omega_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 N_i N_f \delta(E_i - E_f) \quad (\text{Glg.:2.4})$$

wobei die Indices  $i$  und  $f$  die Anfangs- und Endzustände in den beiden Elektroden bezeichnen.  $E$  ist die Energie,  $N_i$  die Dichte der besetzten Ausgangszustände,  $N_f$  die Dichte der freien zu besetzenden Endzustände in der Gegenelektrode und  $M_{if}$  das Tunnelmatrixelement, welches man sich aus der Wenzel-Kramers-Brillouin Näherung ( WKB-Näherung ) zu folgendem Ausdruck berechnen kann /Dav78/.

$$M_{if} \propto \exp \left[ - \frac{2}{\hbar} \int_0^x \sqrt{2m (\phi(x) - E)} dx \right] \quad (\text{Glg.:2.5})$$

mit  $\phi(x)$  = ortsabhängiges Barrierenpotential

Ersetzt man  $N_i$  und  $N_f$  in Gleichung 2.4 mit Hilfe der Fermi-Verteilung durch die tatsächlichen Besetzungsdichten und integriert über alle Anfangszustände, erhält man für den Fall des Tunnelstromes von der Al-Elektrode in die Pb-Elektrode:

$$I(U)_{Al \rightarrow Pb} = e \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 N_{Al}(E - eU) f(E - eU) N_{Pb}(E') * \\ * [1 - f(E')] \delta(E - E') dE'; \quad (\text{Glg.:2.6})$$

Durch Differenzbildung mit dem analogen Ausdruck für den entgegengesetzten Tunnelstrom erhält man schließlich den gesamten elastischen Tunnelstrom zu

$$I(U)_{\text{elast}} = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} |M_{if}|^2 N_{Al}(E - eU) N_{Pb}(E) * \\ * [f(E - eU) - f(E)] dE; \quad (\text{Glg.:2.7})$$

Wie man sieht, ist der Integrand für  $T \Rightarrow 0$  nur im Intervall  $[0, eU]$  von Null verschieden. In diesem begrenzten Energiebereich kann aber das Matrixelement als konstant angenommen werden und es folgt mit den Beziehungen 2.2 und 2.3

$$I(U)_{\text{elast}} = \frac{2\pi e}{\hbar} |M_{if}|^2 N_{Al} N_{Pb} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Re} \left\{ \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta_{Pb}^2}} \right\} *$$

$$* [f(E - eU) - f(E)] dE ; \quad (\text{Glg.: 2.6})$$

Dieser Stromverlauf ist in Bild 2.4 dargestellt. Für  $T = 0 \text{ K}$  und Bias-Spannungen  $|U_{\text{Bias}}| < \Delta_{Pb}$  fließt praktisch kein Strom, da den besetzten  $e^-$  Zuständen keine freien Zustände in der Gegenelektrode gegenüberliegen. Erst für Spannungen  $|U_{\text{Bias}}| = \Delta_{Pb}$  steigt der Strom stark an, bis er letztendlich für  $|U_{\text{Bias}}| > \Delta_{Pb}$  in die für einen Normalleiter-Isolator-Normalleiter typischen linearen Verlauf übergeht.

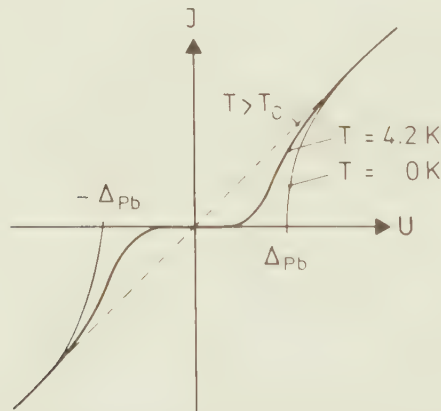


Bild 2.4:  $I(U)$  Kennlinie eines  $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-Pb}$  Tunnelkontaktes für  $T=0$ ,  $T=4.2 \text{ K}$  und  $T > T_c$ .

Für Temperaturen  $T > 0 \text{ K}$  verschmiedt der  $I(U)$  Verlauf zusehends auf Grund des "Fermifaktors" im Integranden von Gleichung 2.7.

Zu bemerken bleibt, daß obiger Ansatz<sup>2</sup>, trotz seiner Erfolge beim Nachweis der supraleitenden Energielücke und von Phononenstrukturen, in zwei Punkten eine Näherung darstellt.

1. es wird Störungsrechnung in einer Nichtgleichgewichtssituation angewendet.
2. Im Ansatz der WKB- Näherung werden zwei unabhängige, nicht orthogonale Basissysteme der Eigenzustände in den beiden Elektroden definiert, deren Wellenfunktionen in der Barriere überlappen.

### 2.3 Inelastischer Tunnelstrom

Aufbauend auf der im letzten Kapitel beschriebenen Theorie für den elastischen Tunnelstrom ist die Theorie von Scalapino und Marcus /Sc667/ die erste theoretische Beschreibung inelastischer Prozesse in einer organischen Dotierungsschicht, sowie deren zusätzlicher Beitrag zur Tunnelleitfähigkeit. Sie erweitert das Barrierenpotential  $\Phi(x)$  (Glg.:2.5) durch ein Elektron- Molekül- Wechselwirkungs-Potential auf Grund des Dipolmomentes eines Moleküls und dessen Bild-Dipol in der anliegenden Elektrode. Auf diese Art und Weise wird die Anregung infrarotaktiver Moden, das heißt, von Molekülvibrationen, die mit einer Änderung des Netto Dipolmomentes des Moleküls verbunden sind, vorhergesagt. Eine weitere Folge ist eine Orientierungsauswahlregel, da nur senkrecht zur Barriere oszillierende Dipole angeregt werden, während Dipole parallel zu dieser Fläche durch Bildladungen in der Elektrode abgeschirmt werden. In der Theorie von Lambe und Jaklevic /Lam68/ wird durch Einbeziehen von Bindungspolarisierbarkeiten das Potential in ganz ähnlicher Weise erweitert. Die Autoren führen vor, daß mit diesem Ansatz auch ramanaktive Schwingungsmoden angeregt werden, die nicht mit einer Änderung des Netto Dipolmomentes des Moleküls verbunden sind.

<sup>2</sup> In der Literatur als Transfer- Hamiltonian Theorie bekannt

Einen etwas mikroskopischeren Ansatz zur Beschreibung der Elektron-Molekül- Wechselwirkung machen Kirtley, Scalapino und Hansma /Kir76.2/. In das zusätzliche Barrierenpotential geht hier nicht mehr das Molekül als ganzes ein. Dagegen wird das WW- Potential als Summe von Coulomb Potentialen zwischen dem tunnelnden Elektron und einzelnen an jedem Atom des Moleküls lokalisierten Partialladungen beschrieben. Das Elektron sieht förmlich die intramolekulare Struktur. Zusätzlich werden im Gegensatz zu den vorhergegangenen Theorien Streuprozesse zugelassen, die den Elektronenimpuls parallel zur Barriere nicht mehr erhalten. Folge dieser beiden Annahmen ist eine geringfügige Schwächung der Orientierungsauswahlregel und die Vorhersage, daß sowohl raman- als auch infrarotinaktive Moden in IETS beobachtbar sind, wenn auch nur mit kleinen Intensitäten.

Hinsichtlich des Intensitätsverhältnisses von infrarotaktiven und ramanaktiven Moden erwarten die Autoren in etwa gleiche Größenordnungen. In guter Übereinstimmung mit dem Experiment und mit den beiden ersten Theorien wird gezeigt, daß die Änderungen der Tunnelleitfähigkeit auf Grund der inelastischen Anregungen typischerweise unter 1 % liegen.

Der Erfolg dieser Theorien durch ihre experimentelle Bestätigung führte bis zur Gegenwart zu einer Reihe von Arbeiten<sup>3</sup>, die sich alle in gleicher Weise der Transfer-Hamiltonian Methode bedienen, um spezielle IETS- Intensitätsverhältnisse und Molekulantorientierungen zu diskutieren. Hiervon getrennt müssen die neueren Theorien von Rath /Rat78/ und Feuchtwang /Feu79/ eingeordnet werden. Es werden hier Ansätze von " first principles" gemacht und Einschränkungen der Transfer-Hamiltonian Theorie, welche kollektive Anregungen und resonante Tunnelleffekte außer acht läßt, verdeutlicht.

### 2.4 Weitere Eigenschaften von IETS

Vorteilhaft für die geplanten Bestrahlungsexperimente erweist sich neben der schon erwähnten gleichzeitigen Nachweisbarkeit von

<sup>3</sup> /Kir79/Kir80/God81/Yan82/

infrarot- und ramanaktiven Moden die hohe Nachweisempfindlichkeit von IETS. Es können Bruchteile ( bis  $10^{-2}$  ) einer Monolage der zu untersuchenden Substanz /Lam75/ auf Flächen von unter  $0.1 \text{ mm}^2$  detektiert werden. Damit werden hohe Bestrahlungsdosen am Ionenbeschleuniger möglich, da der Ionenstrahl verhältnismäßig stark auf sehr kleine Flächen fokussiert werden kann. Auch kann die dünne Probe zuverlässig durchstrahlt werden, ohne deren Dotierung in Betracht ziehen zu müssen .

Die IETS Spektren werden notwendigerweise bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 4.2 \text{ K}$  ) gemessen. Denn, wenn Übergänge von teilweise gefüllten Zuständen oberhalb der Fermienergie in der einen Elektrode in teilweise entleerte Zustände unterhalb der Fermienergie in der Gegenelektrode möglich sind (siehe Bild 2.3), dann führt dies zu einer Peakverbreiterung in der Größenordnung von  $5.4 \cdot k_B T$  Halbwertsbreite<sup>4</sup> und folglich zu einer Abnahme des Auflösungsvermögens. Gerade aber die Notwendigkeit, bei tiefen Temperaturen messen zu müssen, eröffnet die Möglichkeit Tieftemperaturbestrahlungseffekte insitu ohne Erwärmung zu höheren Temperaturen untersuchen zu können.

Durch den Einschluß der Dotiersubstanz zwischen Gegenelektrode (Pb) und Tunnelbarriere ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ist IETS immer ( im speziellen auch bei  $4.2 \text{ K}$  ) vakuumunabhängig und bietet so einen entscheidenden Vorteil gegenüber EELS (electron energy loss spectroscopy ), SERS ( surface enhanced Raman spectroscopy ), NIS ( neutron inelastic scattering ) und AIS ( atomic inelastic scattering ), die stets auf saubere Oberflächen und damit sehr gutes Vakuum für die Dauer der Messung angewiesen sind.

Der Einfluß der Gegenelektrode auf die energetische Lage der Schwingungsmoden dagegen läßt sich nach Kirtley /Kir76/ nahezu vernachlässigen (  $\Delta E/E \leq 2\%$  ). Er ist praktisch nur bei hochenergetischen Schwingungen ausgeprägt. Entscheidend bleibt alleine die Vorgabe einer Art Rekombinationsvolumen, in dem Defekte

---

<sup>4</sup> für  $T = 4.2 \text{ K} \Rightarrow 5.4 \cdot k_B T = 2 \text{ meV} = 16 \text{ cm}^{-1}$

## Theorie

ausheilen können und wodurch auch Massenverluste durch Abdampfen molekularer Fragmente eine geringere Wahrscheinlichkeit besitzen.

### 3.0 IETS unbestrahlter Tunnelkontakte

#### 3.1 Undotierte Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakte

Selbst Tunnelkontakte, die nicht explizit während der Präparation dotiert werden, weisen, wie in Bild 3.1 gezeigt, immer schon eigene, für die Art des Kontaktes typische, IETS - Intensitäten auf. Diese Intensitäten tauchen in jedem der folgenden Spektren von dotierten Tunnelkontakten als Untergrund auf und sollen deshalb hier kurz erläutert werden.

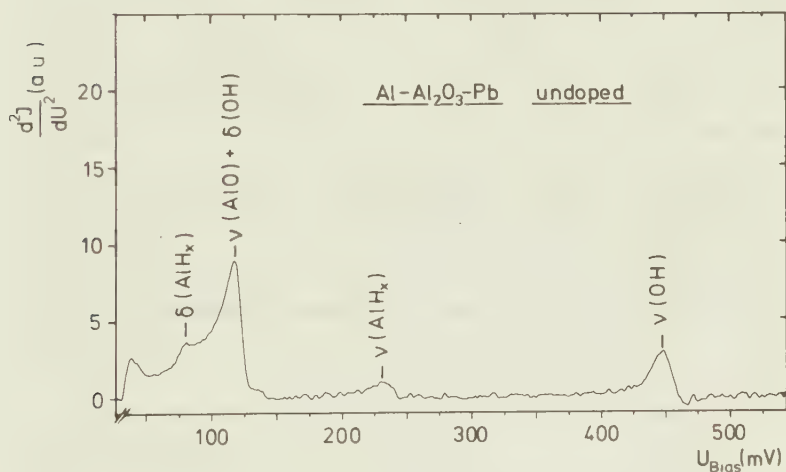


Bild 3.1: Untergrundbereinigtes IETS Spektrum einer durch Sauerstoff-Plasmaentladung oxidierten Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Junction vor Bestrahlung (Untergrundbereinigung siehe Kap.4.7).

Entgegen den anfangs teils widersprüchlichen Arbeiten von Geiger /Gei69/ und Bowser /Bow77/ zeichnen die Experimente von Gauthier /Gau84/ und Igalsen /Iga83/ heute ein recht deutliches Bild der Zusammensetzung der Aluminiumoxid - Barriere. Dominiert wird das Spektrum von fünf Strukturen bei 37, 79, 117, 230 und 448 meV.

Der Peak bei 37 meV kann eindeutig einem Al- Metallphonon und der 117 meV Peak einer Streckschwingung des Al- Oxides zugeordnet werden. Weitere Experimente der Junctionfabrikation in  $H_2O$  (oder  $D_2O$ ) Atmosphäre /Gau84/, bzw. der nachträglichen Implantation von Wasserstoff ( oder Deuterium ) /Iga83/ zeigen die deutliche Beteiligung von Wasserstoff an den übrigen Schwingungsmoden bei 79, 230 und 448 meV. Eine ausführliche Diskussion von Gauthier et al. /Gau84/ zeigt, daß diese, durch das immer im Hochvakuum- Pumpstand vorhandene  $H_2O$  und  $H_2$  Restgas verursachten Resonanzen, zwei unterschiedlichen Wasserstoffverbindungen zuzuordnen sind. Zum einen werden offensichtlich ungesättigte Valenzen an der Oberfläche der Aluminium- Elektrode teilweise durch Wasserstoff, das heißt durch die Bildung eines Al- Hydrides ( $Al-H_x$ ) abgesättigt. Zum anderen bilden sich vor dem Aufdampfen der Pb - Gegenelektrode an der Al-Oxid Oberfläche Hydroxylgruppen, die sich in der  $\nu(OH)^1$  Streckschwingung bei 448 meV äußern und die noch einen geringfügigen Intensitätsanteil zu dem 117 meV Peak durch ihre energetisch niedriger liegenden  $\delta(OH)$  Biege-schwingungen liefern. Das Al- Hydrid bedingt  $\nu(AlH_x)$  Streck-schwingungen bei 230 meV sowie  $\delta(AlH_x)$  Biegeschwingungen um 79 meV.

Eine Zusammenstellung dieser im folgenden verwendeten Zuordnung ist in Tabelle 3.1 gegeben.

---

<sup>1</sup> Nomenklatur von Molekülvibrationen siehe Anhang

| Energie |                  | Schwingungsmode                                                          |
|---------|------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| meV     | cm <sup>-1</sup> |                                                                          |
| 37      | 298              | Al - Phonon                                                              |
| 79      | 637              | $\delta(\text{AlH}_x)$ , [ Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> interface ] |
| 117     | 944              | $\nu(\text{AlO})$ , [ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - bulk ]            |
|         |                  | $\delta(\text{OH})$ , [ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Pb interface ]  |
| 230     | 1855             | $\nu(\text{AlH}_x)$ , [ Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> interface ]    |
| 448     | 3613             | $\nu(\text{OH})$ , [ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Pb interface ]     |

Tabelle 3.1: Charakterisierung der einzelnen IETS Schwingungsmoden für einen undotierten Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakt.

Darüberhinaus werden keine weiteren Intensitäten beobachtet. Insbesondere das Fehlen von Verunreinigungsmoden, z.B. der 360 meV  $\nu(\text{CH})$  Streckschwingung, läßt auf gute Präparationsvakuumbedingungen schließen, die erst durch den Einsatz eines mit flüssigem Stickstoff gekühlten Baffles zum Schutz vor Öldämpfen aus der Öldiffusionspumpe erreicht werden.

### 3.2 Ameisensäure, HCOOH und DCOOD

Die Motivation zur Untersuchung von Ameisensäure in einem Bestrahlungsexperiment geht im wesentlichen von drei Gedanken aus :

1. Jedes nicht lineare Molekül besitzt so viele Vibrationsmoden, wie es Freiheitsgrade besitzt, nämlich dreimal die Anzahl der im Molekül gebundenen Atome abzüglich der drei Translations- und der drei Rotationsfreiheitsgrade des gesamten Moleküls. Daher sollte das untersuchte Molekül möglichst einfach sein, um die Anzahl der Vibrationsmoden auf ein Mindestmaß zu beschränken.

2. Kleine reaktive Moleküle lassen ein dichtgepacktes Adsorbat mit starken Intensitäten erwarten, deren Spektren auch noch nach Bestrahlung gut zu messen sind.
3. Wie in allen Vibrationsspektroskopien gestaltet sich die eindeutige Zuordnung der einzelnen Intensitäten im Spektrum zu bestimmten molekularen Vibrationsmoden schwierig. Für eine detaillierte Diskussion der Bestrahlungseffekte muß jedoch eine sichere eindeutige Zuordnung möglich sein.

Diese Optionen vor Auge haltend soll nun zuerst das Spektrum von Ameisensäure ( HCOOH ) erläutert werden.

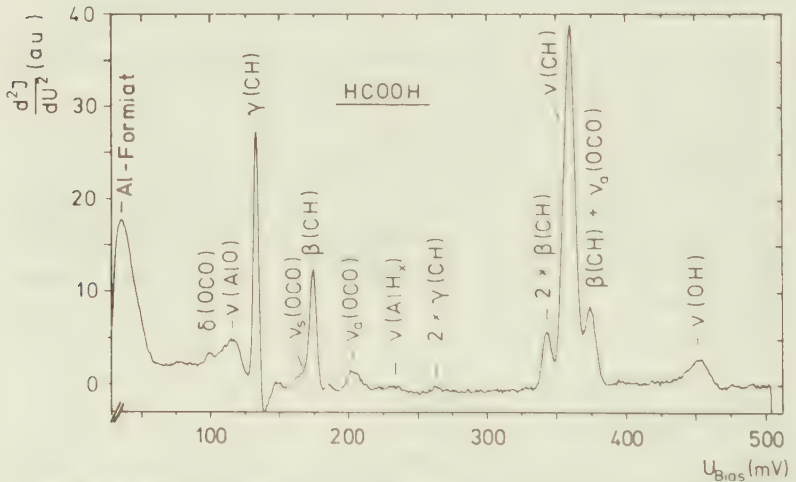


Bild 3.2: Untergrundbereinigtes IETS - Spektrum von Ameisensäure ( HCOOH ) vor Bestrahlung.

Wie schon von undotierten Tunnelkontakten her bekannt, findet sich bei 115 meV die  $\nu(AlO)$  Streckschwingung des Al- Oxides, bei 232 meV die Streckschwingung  $\nu(AlH_x)$  des Al-Hydrides und bei 451 meV die Streckschwingung  $\nu(OH)$  der Hydroxylgruppen wieder. Dabei erscheinen letztere gegenüber einer undotierten Junction etwas reduziert. Würde man nun eine Physisorption des vollständigen HCOOH Moleküls an der

$\text{Al}_2\text{O}_3$  Oberfläche annehmen, dann würde man auf Grund der Dotierung zum einen eine Zunahme der  $\nu(\text{OH})$  Mode erwarten, und zum anderen müßte es Anzeichen von  $\text{C}=\text{O}$  und  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  Streckschwingungen geben, was aber nicht beobachtet wird /Wal80/. Stattdessen kann man die Chemiesorption der Ameisensäure in Form eines Formiat-Ions ( $\text{HCOO}^-$ ) unter Abspaltung des Wasserstoffs annehmen. Es adsorbiert also ein vieratomiges Molekül, das durch sechs Normalschwingungen gekennzeichnet sein sollte. Da aber diese sechs Moden wiederum sowohl raman- als auch infrarotaktiv sind /Her45/ und IETS ohnedessen alle Moden nachweisen kann, sind folgende Schwingungen zu identifizieren: Überaus intensiv erscheint die  $\nu(\text{CH})$  Streckschwingung bei 360 meV und die auf Grund kleinerer Rückstellkräfte niederenergetischeren Biegeschwingungen in der Ebene des Moleküls  $\beta(\text{CH})$  bei 173 meV, sowie die Biegeschwingungen außerhalb der Molekülebene  $\gamma(\text{CH})$  bei 132 meV /Lie82,85/. Als die drei noch ausstehenden Schwingungen der  $(\text{O}-\text{C}-\text{O})$  Gruppe können durch Vergleich mit Raman- und Infrarotdaten die Peaks bei 98, 169 (niederenergetische Schulter) und 201 meV identifiziert werden. Sie werden der Reihe nach einer  $\delta(\text{OCO})$  Biegeschwingung sowie der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_s(\text{OCO})$  bzw.  $\nu_a(\text{OCO})$  zugeordnet /Lie85/.

An die Stelle des bei undotierten Kontakten kleinen Peaks des Al-Phonons tritt bei 34 meV eine intensive Vibrationsbande, die übereinstimmend in der Literatur als eine Schwingung des gesamten Formiat-Ions gegen seine Unterlage bezeichnet wird. Die übrigen Anregungen können als Mehrfachanregungen verstanden werden und sollen im Vergleich mit dem von  $\text{DCCOOD}$  gemessenen IETS-Spektrum diskutiert werden.

Das Ersetzen einzelner Atome im Molekülverband durch schwerere oder leichtere Isotope ermöglicht es der Frage nach der Beteiligung dieses Atoms an bestimmten beobachteten Vibrationsmoden nachzugehen. In einfachster Näherung eines harmonischen Oszillators ist die Schwingungsfrequenz umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Masse. Ersetzt man H durch D bedeutet dies eine Massenverdopplung bzw. eine Energieabsenkung der entsprechenden Moden um den Faktor 0,7. In einem realen Fall hängt diese Energieabsenkung jedoch stark

von der speziellen Form des zwischen den Molekülbestandteilen wirksamen Potentials ab und man beobachtet für obiges Beispiel Energieabsenkungen auf 0.75 % bis 0.85 % des Ausgangswertes.

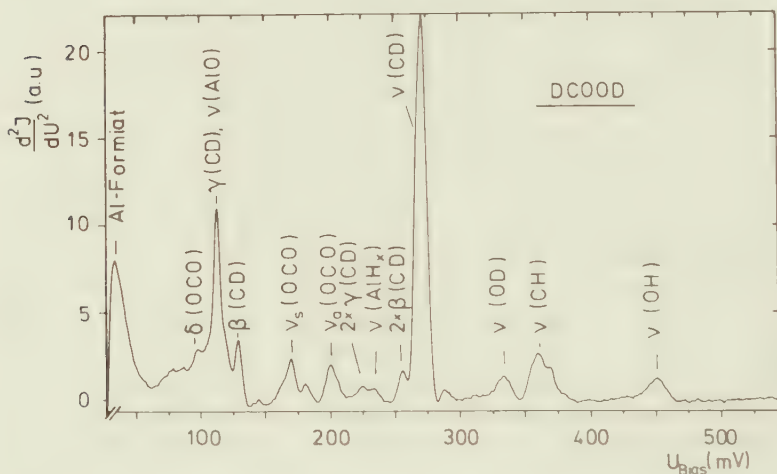


Bild 3.3: Untergrundbereinigtes Spektrum von deuterierter Ameisensäure DCOOD vor Bestrahlung.

Praktisch unberührt von der Ersetzung von Wasserstoff durch Deuterium sind diejenigen Schwingungsmoden, an denen nur Sauerstoff oder Kohlenstoff beteiligt ist, oder die dem Untergrund zuzuordnen sind. Es sind, wie in Tabelle 3.2 angegeben, die Schwingungen  $\nu(\text{Al-Formiat})$ ,  $\delta(\text{OCO})$ ,  $\nu(\text{AlO})$ ,  $\nu_s(\text{OCO})$ ,  $\nu_a(\text{OCO})$  und  $\nu(\text{OH})$ . Die Kohlenwasserstoffschwingungen der Dotierung  $\gamma(\text{CD})$ ,  $\beta(\text{CD})$  und  $\nu(\text{CD})$  rutschen wie erwartet zu niedrigeren Energien.

Der Vergleich mit dem  $\text{HCOOH}$  Spektrum läßt nun die Klärung von zwei interessanten Fragen zu.

1. Wie können die überaus starken Seitenbanden des  $\nu(\text{CH})$  Peaks in  $\text{HCOOH}$  verstanden werden, wenn sie bei  $\text{DCOOD}$  teilweise fehlen?

2. Welcher der in der Literatur<sup>2</sup> stellenweise unterschiedlichen Zuordnung der  $\nu_s(\text{OCO})$  und  $\beta(\text{CH})$  Schwingung zu dem Peak bei 173 meV ist die zutreffende?

Die Seitenbanden des  $\nu(\text{CH})$  Peaks in  $\text{HCOOH}$  können als Mehrfachanregungen der  $\beta(\text{CH})$  Schwingung und der Anregung einer  $\beta(\text{CH}) + \nu_a(\text{OCO})$  Mode interpretiert werden /Wal80.2/. Allerdings unklar ist auf den ersten Blick, warum diese Oberschwingungen fast die Intensitäten der Einzelanregungen erreichen, da man doch erwartet, daß Zweifachanregungen, wie die des  $\gamma(\text{CH})$  Peaks bei 262 meV, viel unwahrscheinlicher als die Einzelanregungen sind und dementsprechend sehr intensitätsschwach sein sollten. Eine interessante Interpretationshilfe leistet hier die sogenannte Fermiresonanz, wie sie bereits von Hayden /Hay83/ und Liehr /Lie85/ für  $\text{HCOOH}$  vorgeschlagen wurde. Demnach können Vibrationszustände gleichen Symmetrietyps, die in ihrer energetischen Lage dicht beieinander liegen, in einer Art kollektiven Anregung sich gegenseitig Intensität übertragen. Dies erklärt die verhältnismäßig starken Seitenbanden des  $\nu(\text{CH})$  Peaks in  $\text{HCOOH}$  und kann an Hand des  $\text{DCOOD}$  Spektrums getestet werden. Die linke Seitenbande  $2\times\beta(\text{CD})$  wird in gleicher Weise wie die  $\nu(\text{CD})$  Schwingung verschoben, während die rechte Seitenbande auf Grund der Beteiligung von  $\nu_a(\text{OCO})$  nicht so stark verschoben werden kann und demnach bei  $\text{DCOOD}$  völlig fehlt.

Zur Klärung der zweiten Frage muß die scharfe Form des 173 meV Peaks in  $\text{HCOOH}$  sowie der scharfe Peak bei 128 meV und die breite Mode bei 169 meV in  $\text{DCOOD}$  betrachtet werden. Der Vergleich legt nahe, daß der Hauptteil der Intensität bei 173 meV der  $\beta(\text{CH})$  Schwingung zuzuordnen ist, die etwa in vergleichbarer Intensität und Form bei  $\text{DCOOD}$  zu 128 meV hin verschoben wird. Die unverschobene niederenergetische Schulter ist also die  $\nu_s(\text{OCO})$  Schwingung /Lie82/.

<sup>2</sup> /Kie73/Sim73/Lew74/Rös80/Wal80.1/Wal82/

| HCOOH |                  | DCOOD         |                  | Schwingungsmode                                      |
|-------|------------------|---------------|------------------|------------------------------------------------------|
| meV   | cm <sup>-1</sup> | meV           | cm <sup>-1</sup> |                                                      |
| 34    | 274              | 33            | 266              | Al-Formiat                                           |
| 98    | 790              | 96            | 774              | $\delta(\text{OCO})$                                 |
| 115   | 928              | $\approx 115$ | $\approx 928$    | $\nu(\text{AlO})$                                    |
| 132   | 1065             | 112           | 903              | $\gamma(\text{CH})$ bzw. $\gamma(\text{CD})$         |
| 169   | 1363             | 169           | 1363             | $\nu_s(\text{OCO})$                                  |
| 173   | 1395             | 128           | 1032             | $\beta(\text{CH})$ bzw. $\beta(\text{CD})$           |
| 201   | 1621             | 199           | 1605             | $\nu_a(\text{OCO})$                                  |
| 232   | 1871             | 233           | 1879             | $\nu(\text{AlH}_x)$                                  |
| 262   | 2113             | 223           | 1799             | 2 x $\gamma(\text{CH})$ bzw. 2 x $\gamma(\text{CD})$ |
| 342   | 2758             | 255           | 2057             | 2 x $\beta(\text{CH})$ bzw. 2 x $\beta(\text{CD})$   |
| 360   | 2904             | 360/271       | 2904/2186        | $\nu(\text{CH})$ bzw. $\nu(\text{CD})$               |
| 373   | 3008             | /             | /                | $\beta(\text{CH}) + \nu_a(\text{OCO})$               |
| 451   | 3638             | 450/332       | 3629/2678        | $\nu(\text{OH})$ bzw. $\nu(\text{OD})$               |

Tabelle 3.2: Charakterisierung der einzelnen Schwingungsmoden in Ameisensäure ( HCOOH und DCOOD ).

Überraschend sind die Strukturen im DCOOD Spektrum bei 332 und um 360 meV. Sie entsprechen einer  $\nu(\text{CD})$  und  $\nu(\text{CH})$  Mode, die bei der Verwendung von DCOOD mit 99 %iger Isotopenreinheit nicht auftauchen sollte. Ihr Entstehen kann folgendermaßen erklärt werden:

- Bei der Adsorption von DCOOD wird ein Deuteriumatom abgespalten, das entweder als freies Atom oder durch Bildung von Wasser mit einer Hydroxylgruppe der Oxidoberfläche zum Restgasdruck im Rezipienten beiträgt und bei folgenden Präparationen die Bildung von O-D Gruppen verursacht ( siehe auch Bild 6.2 mit schwacher  $\nu(\text{OD})$  Mode bei 332 meV).

- Alternativ kann ein Platzwechsel des Deuterium- Atoms im Formiat mit entweder dem Wasserstoff einer Hydroxylgruppe oder dem Restgas sowohl zu  $\nu(\text{OD})$  als auch zu  $\nu(\text{CH})$  Schwingungen führen /Lie82/.

### 3.3 Benzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ und $\text{C}_6\text{D}_5\text{COOH}$

Ungleich komplizierter als bei Ameisensäure ist die Interpretation der Vibrationsmoden von adsorbierter Benzoesäure, die als einfachster Vertreter organischer Ringverbindungen für das Bestrahlungsexperiment ausgesucht wurde. Das Auftreten von raman- und infrarotaktiven Moden führt hier zu einer Fülle von nahe aneinander gelegenen Peaks, die in der Literatur<sup>3</sup> bereits mehrfach diskutiert worden sind. Die ausführlichste Diskussion von Seiten der IET-Spektroskopie bietet Korman /Kor77/ durch den Vergleich zahlreicher Spektren von einfach oder mehrfach substituierten Benzolmoleküle mit Daten aus der optischen Schwingungsspektroskopie. Ein sicherer Test auf den Wahrheitsgehalt mancher getroffener Peakzuordnungen durch ein Deuterierungsexperiment zur Trennung der Vibrationsmoden mit Wasserstoffbeteiligung von den C-C-Ringmoden bleibt jedoch aus. In diesem Kapitel wird nun erstmalig das IETS Spektrum von 5-fach deuterierter Benzoesäure vorgestellt, um zu einer vollständigen Charakterisierung des Benzoesäure- Spektrums vor und nach Ionenbestrahlung zu gelangen.

Da das Ersetzen von Wasserstoff durch Deuterium immer nur zu einem Absenken der beteiligten Vibrationsmoden führen kann, wird folgende Vorgehensweise gewählt:

- ausgehend von den energiereichen Vibrationen in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  wird, je nach der Hypothese der Beteiligung von H, nach einem entsprechend energetisch abgesenkten oder unverschobenen Peak im  $\text{C}_6\text{D}_5\text{COOH}$  Spektrum gefragt. Dieses Verfahren wird zu immer niederen Energien fortgesetzt, wo der Isotopeneffekt immer kleinere absolute Energieverschiebungen bewirkt.

<sup>3</sup> /Sim74/Lan75/Kir76/Kor77/Hal77/Kro77/Hal78/Rös80/Ced81/.

- die getroffenen Peakzuordnungen werden gemäß der üblichen Klassifizierung /Wil34/ (s.Anhang) in Tabelle 3.3. festgehalten.

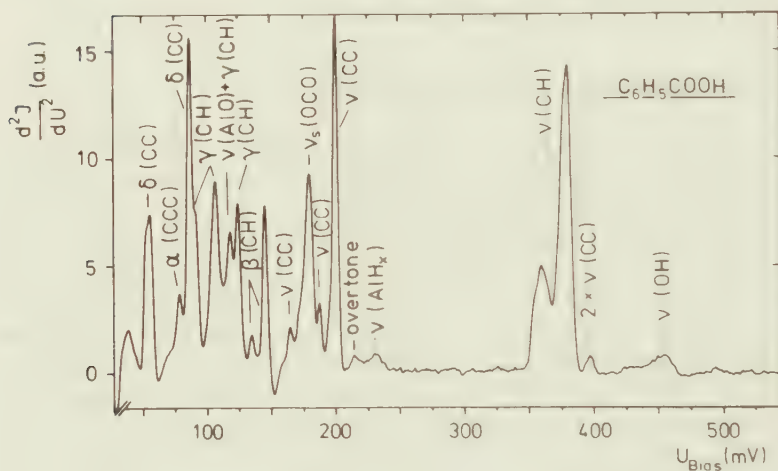


Bild 3.4: Untergrundbereinigtes IETS-Spektrum von Benzoesäure  $C_6H_5COOH$  vor Bestrahlung.

Würde man nur wenige der sechs Wasserstoffatome in Benzoesäure durch Deuterium ersetzen, dann hätte dies ein Zusammenbrechen der hohen Symmetrie des Molekuls zur Folge, was sich im energetischen Aufspalten einzelner Vibrationsmoden äußert. Ziel muß es deshalb sein, alle H-Atome zu ersetzen. Es zeigt sich jedoch, daß auch Benzoesäure, wie viele weitere Carboxylsäuren, unter Abspaltung eines H-Atoms über ihre  $CO_2^-$  Gruppe chemisorbiert /Hal78/. Dies macht die Verwendung der nur 5-fach deuterierten Benzoesäure  $C_6D_5COOH$  möglich, da gerade das einzige H-Atom nach der Chemisorption im Spektrum keine Rolle mehr spielt und die Symmetrie des Molekuls gegenüber der nicht deuterierten Säure erhalten bleibt.

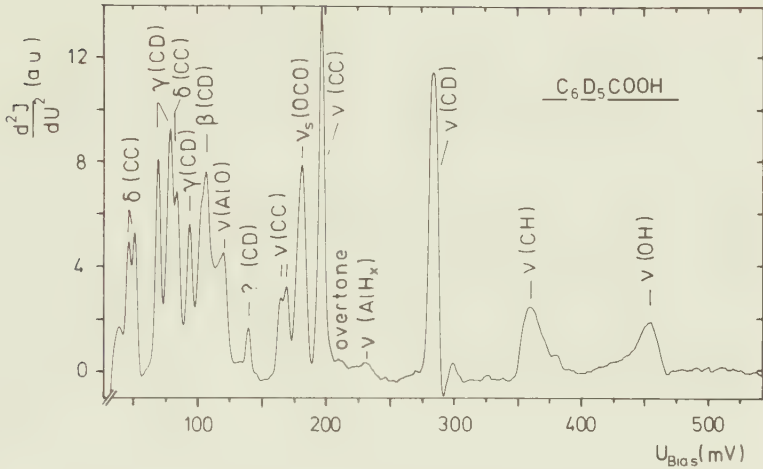


Bild 3.5: Untergrundbereinigtes IETS-Spektrum von 5-fach deuterierter Benzoesäure  $C_6D_5COOH$  vor Bestrahlung.

$250 \text{ meV} \leq E \leq 542 \text{ meV}$  :

Bereits bekannt ist die  $\nu(OH)$  Streckschwingung bei 452 meV, die dem intrinsischen Untergrund der verwendeten Tunnelkontakte angehört und entsprechend sowohl bei  $C_6H_5COOH$  als auch bei  $C_6D_5COOH$  auftritt. Sie wird an ihrer niederenergetischen Seite gefolgt von einem starken Peak bei 379 meV mit jeweils einer Seitenbande bei 359 meV und 396 meV auf der linken und rechten Seite. Zweifelsfrei kann der Haupt-Peak einer  $\nu(CH)$  Streckschwingung zugeordnet werden /Gre61/, zumal auch sein Pendant  $\nu(CD)$  bei einer um den Faktor 0.74 kleineren Energie in  $C_6D_5COOH$  auftaucht. Die Seitenbande bei 396 meV kann dann entweder ein Overtone der  $\nu(CC)$  Mode bei 199 meV sein, oder es ist eine weitere  $\nu(CH)$  Schwingung, wie etwa die Normalschwingung 20a gemäß Wilson. /Wil34/. Da aber bei  $C_6D_5COOH$  bei 400 meV keine Intensität beobachtet wird, und der Abstand zwischen dem Hauptpeak und seiner Seitenbande 7 meV beträgt, ist es unwahrscheinlich diese

## IETS vor Bestrahlung

als Fermiresonanz von  $\nu(\text{CC})$  anzusehen. Vielmehr fällt auf, daß der  $\nu(\text{CD})$  Peak eine Seitenbande von gleicher Intensität und Form besitzt, sodaß man die hochenergetischen Seitenbanden als  $\nu(\text{CH})$  bzw.  $\nu(\text{CD})$  Schwingungen charakterisieren muß.

Die linke Seitenbande erfährt dagegen keinerlei Verschiebung bei Deuterierung, sondern nur eine geringfügige Abschwächung. Um sie als  $\nu(\text{OD})$  Streckschwingung (320 meV) zu bezeichnen, liegt sie energetisch zu hoch. Für einen Overtone, etwa  $2 \times \nu_s(\text{OCO})$ , besitzt sie zuviel Intensität. Deshalb kann sie im Augenblick vorbehaltlich der Bestrahlungsergebnisse nur als eine in beiden Spektren präsente unbekannte Mode bezeichnet werden.

### 160 meV $\leq E \leq$ 250 meV

Zu weiterhin niedrigeren Energien treten zwei sehr schwache Peaks bei 213 und 230 meV in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  bzw. bei 209 und 230 meV in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{COOH}$  auf. Sie können zum einen als Mehrfachanregungen niederenergetischeren Moden und zum anderen als  $\nu(\text{AlH}_x)$  des intrinsischen Untergrundes verstanden werden.

Vergleicht man den nächstfolgenden Energiebereich zwischen 150 und 210 meV erweisen sich bei grober Betrachtung die beiden Hauptstrukturen bei 179 und 199 meV als von der Wahl des Wasserstoffisotops unabhängig. Sie können in Übereinstimmung mit Komman /Kor77/ einer  $\nu_s(\text{OCO})$  und  $\nu(\text{CC})$  Schwingung zugeordnet werden. Eine genauere Betrachtung zeigt folgendes:

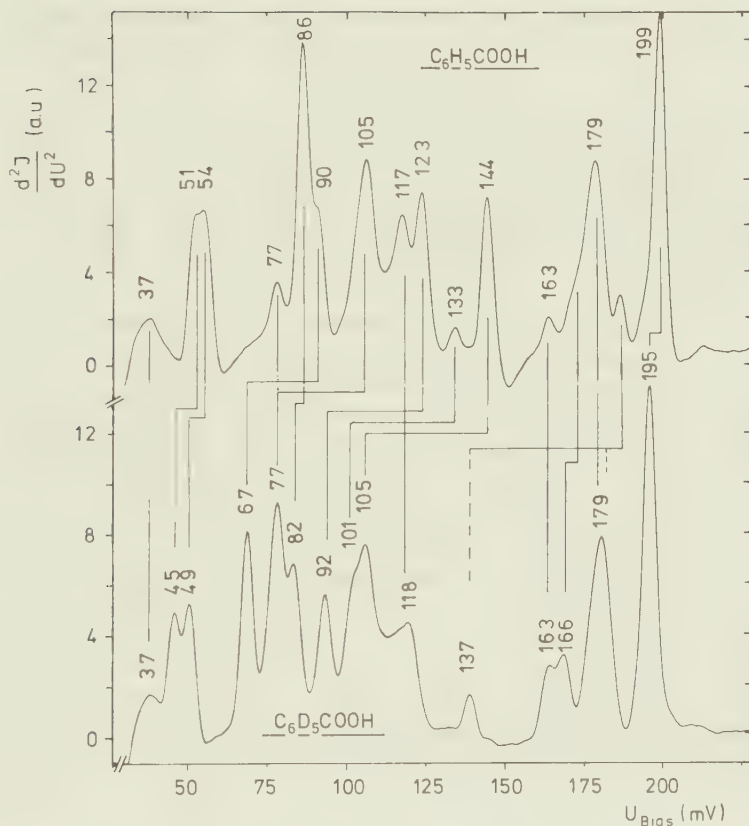


Bild 3.6: Ausschnittsvergrößerung der IETS Spektren von  $C_6H_5COOH$  (oben) und  $C_6D_5COOH$  (unten). Die Verbindungslinien zeigen den Bezug von identischen Vibrationsmoden zueinander.

- die Andeutung einer Schulter auf der niederenergetischen Seite des  $\nu(CC)$  Peaks in  $C_6H_5COOH$  verschwindet nach Deuterierung und taucht auf der hochenergetischen Seite des  $\nu(CC)$  Peaks wieder auf, nachdem sich dieser um ca. 5 meV zu niedrigeren Energien

verschoben hat. Es handelt sich um eine H - unabhängige Mode, nämlich um die antisymmetrische Streckschwingung der Carboxylgruppe  $\nu_a(\text{OCO})$  /Kor77//Gre61/.

- die niederenergetische Schulter von  $\nu_s(\text{OCO})$  bei ca. 171 meV wandert als  $\nu(\text{CC})$  /Gre61/ , ähnlich dem Peak bei 199 meV, geringfügig zu kleineren Energien und kann zusammen mit  $\nu(\text{CC})$  bei 163 meV aufgelöst werden.
- analog ist das Verschwinden der  $\nu(\text{CC})$  Bande bei 186 meV zu verstehen, die in der deuterierten Säure mit  $\nu_s(\text{OCO})$  überlappt.

Bevor der nächste Energiebereich bis ca 60 meV besprochen wird, soll an dieser Stelle auf eine zur Literatur widersprüchliche Interpretationsmöglichkeit eingegangen werden : Schickt man voraus, daß die Intensitäten bei 133 und 144 meV als  $\beta(\text{CH})$  Schwingungen /Kor77//Gre61/ im  $\text{C}_6\text{D}_5\text{COOH}$  mit Sicherheit bei dieser Energie verschwinden, dann fällt bei dem deuterierten Adsorbat der Peak bei 137 meV auf, also genau zwischen den ursprünglichen Kohlenwasserstoffmoden. Einem nahegelegenen C-C Mode sollte er laut Green oder Korman nicht entstammen. Überraschenderweise ähnelt er in Intensität und Form aber dem zuvor als  $\nu(\text{CC})$  bezeichneten Mode bei 186 meV, der prompt bei Deuterierung verschwindet und eine um den Faktor 1.36 höhere Energie besitzt. Es läge also nahe, diese beiden Moden als CH- Schwingungen zu bezeichnen, zumal sich auch bei Hall /Hal78/ in einfach deuterierter Benzoesäure an betreffender Stelle ein zusätzlicher Peak abzeichnet.

#### 60 meV $\leq$ E $\leq$ 160 meV

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei den 133 und 144 meV Moden um  $\beta(\text{CH})$  Vibrationen / Kor77//Gre61/. Ihre Intensität muß sich deshalb im deuterierten Spektrum oberhalb von 94 bzw. 101 meV wiederfinden lassen. Einzig hierfür in Frage kommt der 105 meV Peak mit seiner niederenergetischen Schulter bei ca 101 meV. Diese Feststellung schließt aber gleichzeitig eine Verschiebung der 123 meV Mode um nur wenige meV aus Intensitätsgründen aus, wenn man sie gemäß Korman einer  $\alpha(\text{CCC})$  Ringschwingung zuordnen würde. Sie

muß dagegen als  $\chi(\text{CH})$  Vibration bezeichnet werden /Gre61//Ced81/, zumal sie auch bei Deuterierung wie erwartet bei 92 meV wieder auftaucht.

Analog muß die Bezeichnung der 117 meV Mode als Al-Hydrid Schwingung /Kor77/ revidiert werden. Sie ist vielmehr identisch mit der von undotierten Kontakten bekannten  $\nu(\text{AlO})$  Schwingung. Zusätzlich dürften in ihr noch Anteile einer  $\chi(\text{CH})$  Mode /Gre61//Ced81/ enthalten sein, die in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{COOH}$  mit der 92 meV Mode überlappen. Die verbleibenden Intensitäten können in Übereinstimmung mit Korman bezeichnet werden:

- eine  $\chi(\text{CH})$  Mode wird von 105 meV um den Faktor 0.73 nach 77 meV verschoben.
- eine zweite  $\chi(\text{CH})$  Mode bei ca. 90 meV taucht folgerichtig bei 67 meV auf.
- die Ringschwingung  $\delta(\text{CC})$  bei 86 meV verschiebt sich geringfügig um 4 meV zu kleineren Energien, verliert aber an Intensität.
- eine schwache Ringmode  $\alpha(\text{CCC})$  bei 77 meV überlappt bei Deuterierung mit  $\chi(\text{CD})$ .

#### 20 meV $\leq$ E $\leq$ 60 meV

Beide hier auftauchenden Moden, die in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  kaum voneinander getrennt sind, werden C-C-Schwingungen zugeordnet /Kor77/. Sie verschieben sich bei Deuterierung um ca. 5 meV zu niederen Energien.

| $C_6H_5COOH$  |                  | $C_6D_5COOH$       |                  | Wilson<br>(s. Anh.) | Schwingungsmode                |
|---------------|------------------|--------------------|------------------|---------------------|--------------------------------|
| meV           | cm <sup>-1</sup> | meV                | cm <sup>-1</sup> |                     |                                |
| 37            | 298              | 37                 | 298              | /                   | AI-Phononen                    |
| 51            | 411              | 45                 | 363              | 1, 16a              | $\delta(CCC)$                  |
| 54            | 436              | 49                 | 395              | 16b                 | $\delta(CCC)$                  |
| 77            | 621              | $\approx 77$       | $\approx 621$    | 6b                  | $\alpha(CCCC)$                 |
| 86            | 694              | 82                 | 661              | 4                   | $\delta(CCC)$                  |
| 90            | 726              | 67                 | 540              | 11                  | $\gamma(CH)$ bzw. $\gamma(CD)$ |
| 105           | 847              | 77                 | 621              | 10a, 10b            | $\gamma(CH)$ bzw. $\gamma(CD)$ |
| 117           | 944              | /                  | /                | 17b                 | $\nu(AlO) + \gamma(CH)$        |
| 123           | 992              | 92                 | 742              | 5, 17               | $\gamma(CH)$ bzw. $\gamma(CD)$ |
| 133           | 1073             | $\approx 101$      | $\approx 815$    | 15                  | $\beta(CH)$ bzw. $\beta(CD)$   |
| 144           | 1161             | 105                | 847              | 9a                  | $\beta(CH)$ bzw. $\beta(CD)$   |
| 163           | 1315             | 163                | 1315             | 14                  | $\nu(CCC)$                     |
| $\approx 171$ | $\approx 1397$   | 166                | 1339             | 19b                 | $\nu(CCC)$                     |
| 179           | 1444             | 179                | 1444             | /                   | $\nu_s(OCO)$                   |
| 186           | 1599             | $\approx 179[137]$ | 1444[1105]       | 19a                 | $\nu(CCC)$ [od. C-H ?]         |
| $\approx 197$ | $\approx 1589$   | $\approx 197$      | $\approx 1589$   | /                   | $\nu_a(OCO)$                   |
| 199           | 1605             | 195                | 1573             | 8a                  | $\nu(CCC)$                     |
| 213           | 1718             | 209                | 1689             | /                   | overtone                       |
| 230           | 1855             | 230                | 1855             | /                   | $\nu(AlH_x)$                   |
| 359           | 2896             | 358                | 2867             | /                   | ?                              |
| 379           | 3057             | 282                | 2274             | 2, 13               | $\nu(CH)$ bzw. $\nu(CD)$       |
| 396           | 3194             | 297                | 2395             | 20a                 | $\nu(CH)$ bzw. $\nu(CD)$       |
| 452           | 3646             | 453                | 3654             | /                   | $\nu(OH)$                      |

Tabelle 3.3: Charakterisierung der einzelnen Schwingungsmoden in Benzoesäure ( $C_6H_5COOH$  und  $C_6D_5COOH$ ).

### 3.4 Capronsäure und Sorbinsäure

Für den direkten Vergleich des Strahlenschadens in Kohlenstoff-einfach- und doppelbindungen wurden zwei Fettsäuren untersucht. Capronsäure (= Hexansäure) besitzt als gesättigte Fettsäure nur Einfachbindungen zwischen den Kohlenstoff-Atomen. Dagegen unterscheidet sich Sorbinsäure (= Hexadiensäure) von der Capronsäure, als ungesättigte Fettsäure nur hinsichtlich zweier C=C Doppelbindungen in der C<sub>6</sub> - Kette und zweier fehlender H - Atome.

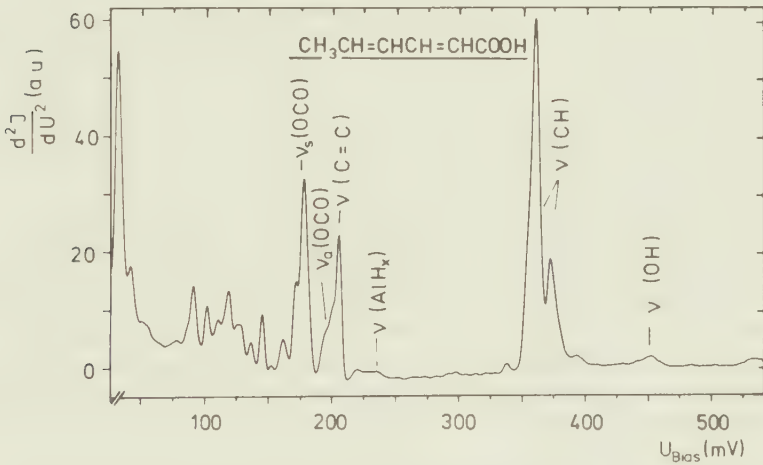
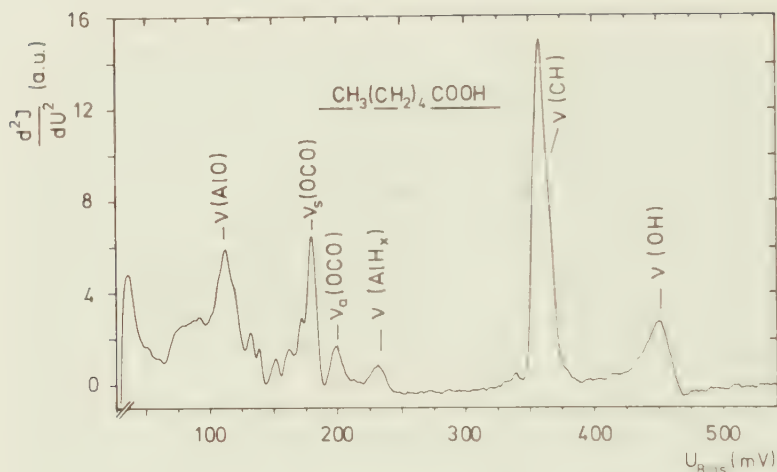


Bild 3.7.: Untergrundbereinigtes IETS- Spektrum von Capronsäure ( Hexansäure  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$  ) vor Bestrahlung



**Bild 3.8:** Untergrundbereinigtes IETS Spektrum von Sorbinsäure ( Hexadiensäure  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$  ) vor Bestrahlung.

Wie man es für ungesättigte Fettsäuren erwartet /Pou75/, spiegelt sich die zusätzliche  $\nu(\text{C}=\text{C})$  Doppelbindung in Sorbinsäure in einer starken Vibrationsbande bei 205 meV wieder. Sie überlappt hier mit der bereits geläufigen  $\nu_a(\text{OCO})$  Streckschwingung, die in Capronsäure ohne Überlapp bei 198 meV deutlich hervortritt /Hal77/. Analog zu Ameisensäure und Benzoesäure können auch die übrigen hochenergetischen Moden  $\nu_s(\text{OCO})$ ,  $\nu(\text{AlH}_x)$ ,  $\nu(\text{CH})$  und  $\nu(\text{OH})$  zugeordnet werden (vergl. Tabelle 3.4 ).

Bemerkenswert sind noch drei Gesichtspunkte beim Vergleich der IETS Spektren von Capron- und Sorbinsäure :

1. Unabhängig von der Dotierungsmethode liefert Sorbinsäure erheblich größere Intensitäten im Spektrum als Capronsäure. Infolgedessen erscheinen die  $\nu(\text{AlO})$ ,  $\nu(\text{AlH}_x)$  und  $\nu(\text{OH})$  Vibrationen des intrinsischen Untergrundes in Sorbinsäure relativ intensitätsschwach zu den Moden der Dotierung .
2. Die hochenergetische Seitenbande des  $\nu(\text{CH})$  Peaks in Sorbinsäure bei 372 meV liegt energetisch zu tief, um als Oberschwingung

von  $\nu_s(\text{OCO}) + \nu(\text{CC})$  angesehen zu werden. Eine Interpretation als zusätzliche  $\nu(\text{CH})$  Bande trifft sicherlich eher zu, da ungesättigte Fettsäuren auf Grund ihrer niederen Symmetrie stark unterschiedliche C-H Bindungsverhältnisse erwarten lassen.

3. Im Energiebereich  $E < 160$  meV tritt bei beiden Säuren eine Unzahl verhältnismäßig schwacher Vibrationen in Erscheinung. Ihre Zuordnung zu Scher-, Schaukel-, Kipp- und Torsionsschwingungen /Cas76/ ist nicht eindeutig. Das Hinzufügen oder Wegnehmen eines einzigen Atoms oder die Änderung der Molekülsymmetrie führen in diesem Energiebereich erfahrungsgemäß zu einem völlig neuen Bild. Eine eingehende Diskussion im Hinblick auf die Bestrahlungsexperimente ist deshalb nicht sinnvoll.

| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ |                  | $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ |                  | Schwingungsmode          |
|-------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------------|------------------|--------------------------|
| meV                                             | $\text{cm}^{-1}$ | meV                                                      | $\text{cm}^{-1}$ |                          |
| 179                                             | 1444             | 177                                                      | 1426             | $\nu_s(\text{OCO})$      |
| 198                                             | 1597             | $\approx 197$                                            | $\approx 1589$   | $\nu_a(\text{OCO})$      |
| /                                               | /                | 205                                                      | 1653             | $\nu(\text{C}=\text{C})$ |
| 230                                             | 1855             | 230                                                      | 1855             | $\nu(\text{AlH}_x)$      |
| 358                                             | 2887             | 361                                                      | 2912             | $\nu(\text{CH})$         |
| /                                               | /                | 372                                                      | 3000             | $\nu(\text{CH})$         |
| 450                                             | 3629             | 451                                                      | 3838             | $\nu(\text{OH})$         |

Tabelle 3.4: Charakterisierung der einzelnen Schwingungsmoden für Capronsäure ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ ) und Sorbinsäure ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ ).

## 4.0 Experimentelles:

### 4.1 Herstellung der Tunnelkontakte

Um möglichst große thermische Ankopplung der Tunnelkontakte an das Heliumbad während einer Ionenbestrahlung sicher zu stellen, wurden diese, wie in Bild 4.1 dargestellt, auf einkristalline Saphirsubstrate (  $20 \times 20 \times 0.5 \text{ mm}$  ), welche bei 4 K noch eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, aufgebracht.

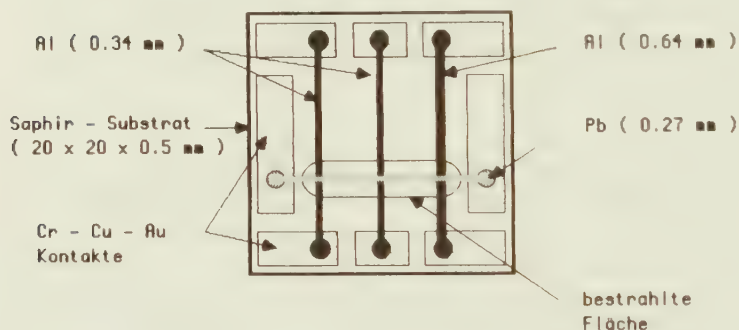


Bild 4.1: Anordnung der Aluminium und Blei-Filme sowie der Chrom-Kupfer- Gold Kontakte auf dem Saphirsubstrat ( Die Angaben in mm beschreiben die Filmbreiten bzw. die Abmessungen des Saphirsubstrates ).

Acht Chrom-Kupfer-Gold Kontakte stellen die Kontaktflächen auf dem Saphirsubstrat dar, wodurch eine spätere schnelle elektrische Kontaktierung mit Presskontakten möglich ist. Zwischen ihnen befinden sich drei unterschiedlich breite Aluminiumstreifen als Basiselektroden, die nach dem Oxidations- bzw. Dotierungsprozess

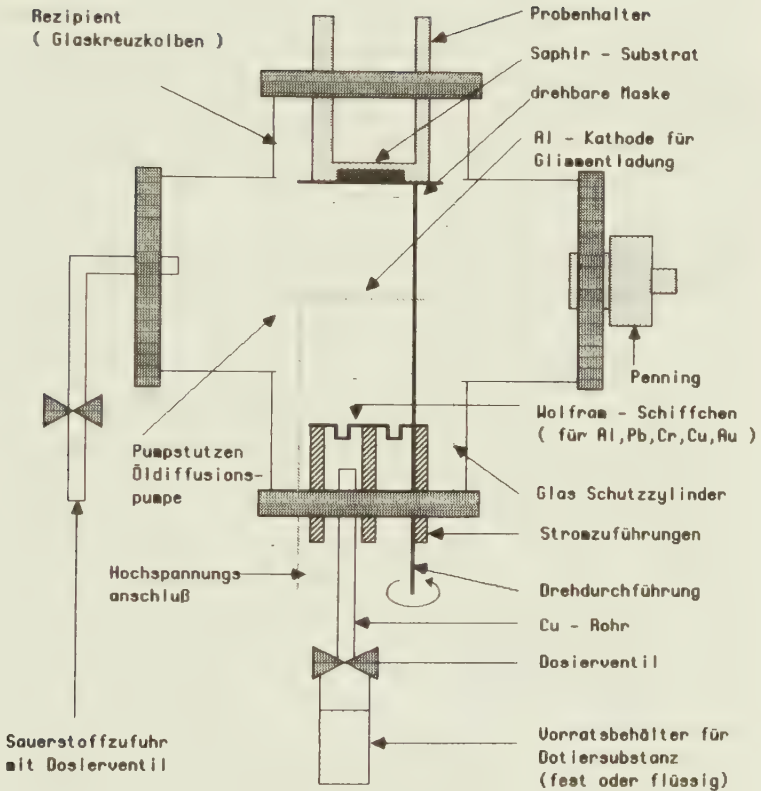


Bild 4.2: Rezipient zur Präparation von Tunnelkontakten durch Metallverdampfung, Sauerstoff-Plasma-Oxidation und Gaseinlaß für vapour - doping .

durch einen Bleifilm als Gegenelektrode gekneuzt werden. Damit entstehen je Substrat drei Tunnelkontakte, die jeweils einzeln in Vierpunktmethode vermessen werden können.

Vor dem Einbringen in den in Bild 4.2 dargestellten Glasrezipienten zur Herstellung der Tunnelkontakte werden die einseitig polierten Substrate in einem gesonderten Prozess in heißer Salzsäure von alten Metallfilmen gereinigt, in heißem Acetondampf getrocknet und nacheinander in der genannten Geometrie mit Chrom, Kupfer und Gold zur Herstellung der Kontaktflächen bedampft.

Für alle in dieser Arbeit vorgestellten Typen von Tunnelkontakten wurde das Saphirsubstrat während der Präparation auf Raumtemperatur belassen. Es ist nach unten hin durch eine drehbare Maske für die jeweils unterschiedlichen Aufdampfgeometrien von Al- und Pb-Streifen abgedeckt. Nach dem Aufdampfen des Al - Filmes<sup>1</sup>, dessen Dicke von einigen 100 nm hier keine entscheidende Rolle spielt, wird durch das seitlich angebrachte Dosierventil technisch gereinigter Sauerstoff zur Plasmaoxidation bis auf einen Druck von  $7 \cdot 10^{-2}$  Torr eingelassen. Anschließend wird durch Anlegen einer negativen Hochspannung von -1000 V an der dem geerdeten Substrat gegenüberliegenden Al-Draht Kathode eine Glimmentladung gezündet /Urb72/. Je nach Herstellung von dotierten oder undotierten Kontakten wird diese Glimmentladung für 70 - 300 Sekunden aufrechterhalten, wodurch reproduzierbar homogene Oxidschichten von nur wenigen Angstrom Dicke hergestellt werden können. Eine entscheidende Rolle während dieses Vorganges spielt die vor den Aluminiumfilmen befindliche Blende. Führt man den Oxidationsschritt mit der gleichen wie für das Aufdampfen der Al- Streifen verwendeten Blende durch, werden die breiteren Streifen stärker oxidiert, während die schmalen Streifen auf Grund engerer Blenden langsamer oxidieren. Die Folge ist, daß die erzielten Kontaktwiderstände nicht umgekehrt proportional zu den wirksamen Querschnittsflächen der Tunnelkontakte sind. Abhilfe kann aber dadurch erreicht werden, daß entweder ohne Blende oder mit einer einzigen, für alle drei Streifen gleich breiten Blende, oxidiert wird. Im Fall von undotierten Kontakten wird die Probe nach

<sup>1</sup> Fa. Ventrion, Karlsruhe, Al: 99.999 %

Abpumpen des Sauerstoffs durch Bedampfen mit der Blei-Gegenelektrode<sup>2</sup> fertiggestellt.

Diesem letzten Schritt kommt im Zusammenhang mit der geplanten Ionenbestrahlung besondere Bedeutung zu, da zum einen der Bleifilm von den Projektilen mit möglichst kleinem Energieverlust durchdrungen werden muß, und da zum anderen ein hinreichend dicker Bleifilm gewährleistet sein muß. Die Schichtdicke kann aber aus den bekannten Abmessungen des Bleifilmes und einer Vierpunktmessung seines Widerstandes bei 293 K bei Kenntnis des spezifischen Widerstandes  $\rho = 21 \mu\Omega\text{cm}$  /CRC84/ bestimmt werden. Unter der Voraussetzung eines homogenen Bleifilmes ohne Randschichteffekte ergeben sich somit für alle betrachteten Tunnelkontakte die Schichtdicken  $d$  des Bleifilmes zu  $100 \text{ nm} < d < 190 \text{ nm}$ .

#### 4.2 Dotierung der Tunnelkontakte.

Für die Dotierung von Tunnelkontakten für die Inelastische-Elektron-Tunnel-Spektroskopie, das heißt das Aufbringen einer organischen Monolage Dotiersubstanz auf die Oxidbarriere, sind von der Literatur her drei Verfahren bekannt.

Beim sogenannten "vapour doping" Verfahren /Jak66/Lam68/ wird nach dem Oxidationsschritt die zu dotierende Substanz gasförmig in den Rezipienten eingelassen, bis sich eine Monolage des Adsorbats von ca. einigen Å auf dem Oxid niedergeschlagen hat. Im Gegensatz dazu steht das von P.K. Hansma und R.U. Coleman zum ersten Mal propagierte Verfahren des sogenannten "liquid dopings" /Han74/Sim74/. Bei dieser Methode muß das Substrat für kurze Zeit aus dem Rezipienten entnommen werden, um einen Tropfen der gewünschten Lösung direkt auf das Substrat geben zu können. Nach einer kurzen Einwirkzeit wird der überflüssige Rest des Lösungsmittels abzentrifugiert und das Substrat möglichst schnell wieder in den Rezipienten zur abschließenden Bedampfung mit der Blei-Gegenelektrode eingebracht. Das dritte Verfahren bedient sich der

<sup>2</sup> Fa Balzers, Liechtenstein, Pb: 99.9995 %

Diffusion von Molekulan durch dunne porose Metallfilme ("external doping") /Jak77/. Wie R.C. Jaklevic zeigt, beobachtet man für ursprünglich undotierte Tunnelkontakte mit bereits aufgedampfter Gegenelektrode Strukturen in IETS - Spektren, nachdem man den Kontakt beispielsweise längere Zeit in eine Lösung der zu untersuchenden Substanz getaucht hat.

Erste und wichtigste Bedingung für jede Art der Dotierung ist ein sauberes Präparationsvakuum, denn schon geringste Verunreinigungen führen unmittelbar zu Intensitäten in den IETS Spektren. Das durch eine Öldiffusionspumpe gepumpte Vakuum wird deshalb zum Schutz gegen Öldämpfe durch ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Baffle von der Pumpe getrennt. Die so erreichten Enddrucke im Rezipienten sind kleiner als  $10^{-6}$  Torr, liegen jedoch während der Präparation wegen des ständigen Probenwechsels und Gaseinlasses zur Oxidation oder Dotierung zwischen  $6$  und  $20 \cdot 10^{-6}$  Torr. Diese Bedingungen sind ausreichend selbst für die Herstellung von sauberen Kontakten (Bild 3.1), können aber bei der kurz aufeinander folgenden Präparation von dotierten und undotierten Kontakten schnell zur Kontamination der undotierten Tunnelkontakte führen. Das Beispiel der aufeinanderfolgenden Herstellung reiner  $Al-Al_2O_3-Pb$  Kontakte und solcher, dotiert mit deuterierter Ameisensäure für ein Bestrahlungsexperiment, zeigt dies (Bild 6.2).

Die stellenweise in der Literatur beschriebenen Vorteile des liquid-doping Verfahrens /Han77/, als jenes Verfahren, welches schärfere IETS Spektren mit höheren Intensitäten zur Folge hat, kann nach eigener Erfahrung nicht als allgemeingültig erachtet werden. Vielmehr sind liquid-doping und vapour-doping als komplementäre Methoden anzusehen. Da dünnste Schichten im Angstrombereich reproduzierbar hergestellt werden müssen, bewahrt sich das vapour-doping Verfahren, weil die untertote Probe nie an die immer unterschiedlich warm und feuchte Laborluft gebracht werden muß, wo sie unkontrolliert weiteroxidiert oder auch kontaminiert werden kann. So werden beispielsweise bei der Dotierung von Benzoesäure kleine Vorteile des liquid dopings Verfahrens verzeichnet, während vapour-doping bei Sorbinsäure zu schärferen Peaks führt.

|                                            | undotiert | Ärzen -<br>säure | Ärzen -<br>säure- d <sub>2</sub> | Benzoe -<br>säure | Benzoe -<br>säure- d <sub>5</sub> | Capron -<br>säure | Sorbin -<br>säure |
|--------------------------------------------|-----------|------------------|----------------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Al - Elektrode</b>                      |           |                  |                                  |                   |                                   |                   |                   |
| p / 10 <sup>-5</sup> Torr                  | 2         | 2                | 2                                | 2                 | 2                                 | 3                 | 3                 |
| <b>Plasmaoxidation</b>                     |           |                  |                                  |                   |                                   |                   |                   |
| p / 10 <sup>-2</sup> Torr                  | 7         | 6.5              | 7                                | 7                 | 7                                 | 7                 | 7                 |
| t / s                                      | 300       | 200              | 150                              | 90                | 75                                | 80                | 80                |
| U / V                                      | 1000      | 1000             | 1000                             | 1000              | 1000                              | 1000              | 1000              |
| <b>vapour doping</b>                       |           |                  |                                  |                   |                                   |                   |                   |
| p / 10 <sup>-2</sup> Torr                  | --        | 6                | 8                                | --                | --                                | --                | --                |
| t / s , m / mg                             | --        | 150 s            | 150 s                            | 20 mg             | --                                | --                | ≠ 20 mg           |
| T / K                                      | --        | 293              | 293                              | ≠ 393             | --                                | --                | ≠ 393             |
| <b>liquid doping</b>                       |           |                  |                                  |                   |                                   |                   |                   |
| Lösungsmittel                              | --        | --               | --                               | Ethenol           | Ethenol<br>d <sub>6</sub>         | Benzene           | --                |
| Konz. mg/ml                                | --        | --               | --                               | 0.5               | 1.0                               | 1.0               | --                |
| <b>Pb - Elektrode</b>                      |           |                  |                                  |                   |                                   |                   |                   |
| Pumpzeit / min                             | --        | --               | --                               | 40                | 40                                | 7                 | 10                |
| p / 10 <sup>-5</sup> Torr                  | 2         | 4                | 2                                | 0.8               | 0.8                               | 2                 | 2                 |
| <b>typ. Widerstand<br/>bei 4.2 K / Ohm</b> | 50-70     | 40-300           | 100-300                          | 0.7-2.5<br>kOhm   | 0.2-4.5<br>kOhm                   | 52-500            | 0.3-2.5<br>kOhm   |

Tabelle 4.1: Typische Präparationsparameter bei der Herstellung und Dotierung von Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakten. Aufgelistet sind der Anfangsdruck zum Aufdampfen der Al-Basiselektrode, Druck, Zeit und Spannung während der Plasmaoxidation, Druck und Zeit bzw. Substanzmenge und Substanztemperatur für den Fall von vapour-doping sowie Lösungsmittelkonzentrationen für liquid-doping. Eben-

falls ersichtlich sind gegebenenfalls benötigte Pumpzeiten vor der Deposition der Pb - Gegenelektrode und die erzielten Kontaktwiderstände.

Jedoch lassen sich nicht alle Substanzen mittels vapour-doping dotieren. Auch kann der Verbrauch an Dotiersubstanz gelegentlich sehr groß sein. Aus diesem Grund ist z.B. für die Dotierung der teuren funnfach deuterierten Benzoesäure das liquid-doping Verfahren vorzuziehen.

In den Fällen, in denen in dieser Arbeit liquid-doping verwendet wurde, bewährten sich nur die reinsten erhältlichen Lösungen von Hexan, Ethanol, Ethanol- $d_6$  oder Benzol<sup>3</sup>, da nur sie keine oder nur vernachlässigbar geringe zusätzliche Intensitäten in den IETS Spektren lieferten. In ihnen werden, wie aus Tabelle 4.1 ersichtlich, etwa 1 mg/ml Dotiersubstanz gelöst. Kleinere Konzentrationen bewirken eine Abnahme der IETS Intensitäten, während für höhere Konzentrationen schon ab ca. 1 mg/ml die Intensitäten sättigen. Dies beruht vermutlich darauf, daß nur die erste adsorbierte Monolage der Dotiersubstanz auf dem Oxid haften bleibt, während weitere Monolagen im Vakuum vor der Bedampfung mit der Gegenelektrode wieder desorbieren können /Lan75/.

Beim eigentlichen Dotiervorgang des liquid-dopings wird das Substrat mit der frisch präparierten Oxidschicht auf eine Zentrifuge gelegt. Mittels eines Glasstabchens benetzt man das Oxid für wenige Sekunden ( 10 s - 60 s ) mit einem Tropfen der gewünschten Lösung, und baut es nach dem Abzentrifugieren ( 1600 UPM ) sofort wieder in den Rezipienten ein. Mit etwas Übung kan man so den Zeitraum, bei dem sich die ungeschützte Aluminiumoxidbarriere an Luft befindet, auf knapp eineinhalb Minuten beschränken.

Wie aus Tabelle 4.1 ersichtlich ist, wurden Benzoesäure- $h_6$  und Sorbinsäure (Smp. 395 K bzw. 407 K ) mittels Erhitzen bis ca. 393 K

---

<sup>3</sup>Ethanol- $d_6$  : Merck-Sharp und Dohme Isotopes, isotopic purity 99%

Ethanol- $h_6$  : C. Roth KG, Karlsruhe, p.a., 99.85%

Benzene : Aldrich Chemie, Gold Marke, 99%

Hexane : E.Merk, Darmstadt, p.a., 99%,

aus dem in Bild 4.2 dargestellten Behälter für die Dotiersubstanz verdampft, was durch Vergleich mit liquid doping z.B. bei Sorbinsäure zu qualitativ gleichen bzw. teils besseren Spektren führte. Wichtig ist, daß die Moleküle durch das Erhitzen nicht fragmentiert oder zerstört wurden, was man im Vergleich mit den IETS Spektren nach liquid doping deutlich festgestellt hätte.

Ein gemeinsames Kennzeichen der untersuchten Moleküle ( Ameisensäure , Benzoesäure , Sorbinsäure und Capronsäure )<sup>4</sup> ist ihr Säurecharakter und die damit verbundene Carboxylgruppe. Über diese aktive Gruppe chemisorbieren die Moleküle in der Regel durch Abspalten des Wasserstoffatoms auf der Oxidoberfläche. Der Regel folgend wurde auch der Versuch unternommen die Aminosäure Glyzin zu dotieren. Jedoch wegen der rivalisierenden Eigenschaften der schwach basisch bzw. sauer wirkenden  $\text{-COO}^-$  bzw. der  $\text{-NH}_3$  Gruppe in wässriger Lösung / $\text{CH}_3\text{NO}_2$ /, konnten nur unzufriedenstellende Peakintensitäten durch liquid-doping erreicht werden. Auch vapour-doping führt wegen des salzartigen Charakters der Aminosäuren, d.h. hoher Siedepunkt und keine Destillation ohne Zersetzung, nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Äußerst schwache IETS Intensitäten von Glyzin / $\text{Si}174$ // $\text{H}181$ / sind aber für ein Bestrahlungsexperiment, bei dem die Intensitäten weiter drastisch abgesenkt werden, ungeeignet.

Genauso interessant erschienen Untersuchungen aus der Strahlenchemie zur Erzeugung bestimmter Metallcarbonylkomplexe durch Photolyse bei teils tiefen Temperaturen. Auch dieses Projekt kam wegen zu schlechter Reproduzierbarkeit der Tunnelkontakte und zu geringen Peakintensitäten der dotierten Carbonyle,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  bzw.

<sup>4</sup> Ameisensäure- $\text{h}_2$ , Fa. E.Merck, Darmstadt, p.a., 98 - 100 %  
Ameisensäure- $\text{d}_2$ , Fa. E.Merck, Darmstadt, 99% isot. purity  
Benzoesäure- $\text{h}_6$ , Fa. E.Merck, Darmstadt, 99%  
Benzoesäure- $\text{d}_5$ , EGA-Chemie, Steinheim, 99% isot. purity, Gold Marke  
Capronsäure, EGA-Chemie, Steinheim, 99.5 %, Gold Marke  
Sorbinsäure, EGA-Chemie, Steinheim, 99 %, Gold Marke

## Experimentelles

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  /Gre81//Ell80, Dow80/Wei82/, für ein Bestrahlungsexperiment nicht in Betracht.

### 4.3 Prüfung der Probengüte

Beläßt man neu hergestellte Tunnelkontakte längere Zeit an Luft und stabilisiert sie nicht sofort durch Abkühlen auf tiefe Temperaturen, so ändern sich ihre Eigenschaften oftmals in wenigen Stunden /Adr81/. Das heißt, es kann plötzlich ein unbrauchbarer Kontakt mit einigen M $\Omega$  Widerstand oder mit einem Kurzschluß vorliegen. Deshalb muß es Ziel einer Vorbereitung eines Tieftemperatur Bestrahlungsexperimentes sein, die Probenpreparation für eine bestimmte Dotierung so lange zu trainieren, bis man sicher sein kann, kurz vor der angesetzten Strahlzeit vier aufeinanderfolgende Substrate mit 12 funktionierenden Tunnelkontakten schnell herstellen zu können. Gelingt dies nicht, so ist gelegentlich das erste Substrat schon unbrauchbar, wenn das vierte gerade fertiggestellt ist.

Obwohl man bei Raumtemperatur keinen direkten Nachweis hat, daß es sich bei einem neu hergestellten Kontakt um einen Tunnelkontakt handelt, kann man aus seinem Raumtemperatur - Widerstand durch Vergleich mit bereits gemessenen Junctions die Erfolgchancen für einen "guten" Kontakt abschätzen. Das heißt, liegt der Widerstand je nach Dotierung zwischen 0.1 und 10 k $\Omega$ , so ist er intakt. Dabei ist zu beachten, daß Kontakte mit zu hohen Widerständen zu vermeiden sind, da sie erfahrungsgemäß zu stark verrauschten Spektren führen. Aber auch Kontakte mit zu kleinen Widerständen können für Bestrahlungsexperimente ungeeignet sein, da sich ihr Widerstand infolge von Ionenbestrahlung und/oder Erholung oft stark reduziert (vgl. Kap. 5) und ein Kurzschluß die Folge ist.

Sind die Proben auf dem Einsteckkryostaten montiert, auf Heliumtemperatur abgekühlt und als Tunnelkontakte durch Nachweis der supraleitenden Energielücke mittels Messung ihrer Kennlinie

verifiziert (Bild 2.4, Kap.4:6.2 ), ist die wichtigste Phase der Strahlzeitvorbereitung abgeschlossen.

#### 4.4. Elektronik

Zur Messung der IETS - Spektren, d.h. der zweiten Ableitung der Strom- Spannungs- Kennlinie (  $I(U)$ -Kennlinie ), wird wie üblich Lock- In Technik verwendet. Das heißt, die am Tunnelkontakt anliegende Bias - Spannung (  $U_{\text{Bias}} = 0 - 500 \text{ mV}$  ), wird zusätzlich mit einer Wechselspannung (  $U_{\text{Mod}} = 2 \text{ mV}$  ,  $f = \omega / 2\pi = 800 \text{ Hz}$  ) moduliert. Damit enthält der Strom durch den Tunnelkontakt Wechselstromanteile entsprechend einer Taylorentwicklung nach vielfachen der Modulationsfrequenz  $f$ . Der Anteil proportional zu  $\cos(\omega t)$  liefert die erste Ableitung der  $I(U)$ -Kennlinie, die dynamische Leitfähigkeit. Dagegen liefert der Anteil proportional zu  $\cos(2\omega t)$  die zweite Ableitung, das IETS Spektrum. Diese beiden Anteile voneinander zu trennen ist der Vorzug eines sogenannten Lock-In Verstärkers , nämlich die frequenzselektive phasenrichtige Verstärkung von Signalen. Darüber hinaus bietet diese Methode die Möglichkeit kleinste verrauschte Signale, wie die der IETS Spektren von einigen 100 nV, zu detektieren.

Im Gegensatz zu den in der Literatur oft empfohlenen Adler-Jackson Brücken /Han82/ hat sich in unserer Gruppe eine speziell abgeschirmte Elektronik zur Vermessung von Tunnelkontakten bewährt, wie sie eingehender bei H.Adrian /Adr81/ beschrieben ist. Ihr Vorteil sind immer konstante Modulationsspannungen und Durchlaufgeschwindigkeiten bei der Messung der IETS-Spektren trotz sich ändernder Widerstände der Tunnelkontakte.

Als Quelle der Bias - Spannung kann je nach manuellem oder computergesteuertem Betrieb ein Integrator bzw. ein handbetriebenes Potentiometer oder eine externe Versorgung gewählt werden. Dabei empfiehlt es sich bei einer externen Versorgung, beispielsweise hier durch einen 16 Bit DAC, diesen als Stromquelle zu betreiben und das Stromsignal erst unmittelbar im Junctionmaten in eine Spannung zu

## Experimentelles

wandeln, um nicht die hohe 16-Bit Auflösung durch Induktionseffekte bei Spannungsübertragung zu verlieren.

Nach induktiver Einkopplung der Modulationsspannung<sup>5</sup> und einem Spannungsteiler, der die maximal zu durchlaufende Biasspannung begrenzt, regeln zwei Operationsverstärker<sup>6</sup> mit nachfolgenden, wahlweise zuschaltbaren, Stromverstärkern<sup>7</sup> den Strom durch den Tunnelkontakt so, daß an diesem die vorgegebene Spannung abfällt. Über einen, dem Tunnelkontakt vorgeschalteten, variablen Strommeßwiderstand  $R_s$  kann nun das dem Tunnelstrom proportionale Signal abgegriffen und über zusätzliche 1:1 Trennverstärker dem Lock-In Verstärker<sup>8</sup> zugeführt werden.

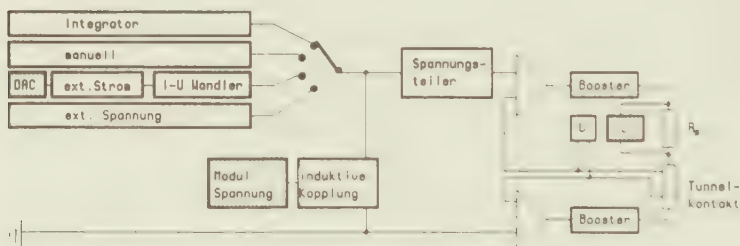


Bild 4.3: Prinzipschaltbild des " Junctionmaten " zur Messung von Tunnelkontakten. ( Die schraffierten Teile stellen extern anzuschließende Geräte dar, wie den Digital-Analog Konverter mit Stromausgang, das Versorgungsgerät für die Modulationsspannung und den Lock-In Verstärker ).

<sup>5</sup> Krohn Hite, Model 4001 A

<sup>6</sup> AD 547 LH

<sup>7</sup> sogenannte Booster für extrem niederohmige Junctions.

<sup>8</sup> Princeton Applied Research 124 A oder ITHACO 393

Da die IETS Spektren infolge von Bestrahlung einen stark veränderlichen Untergrund aufweisen, müssen sie zum späteren Vergleich bezüglich verschiedener Aufnahmeparameter normiert und untergrundbereinigt werden (Kap.4.7). Damit ist eine computerunterstützte Datenaufnahme unabdingbar, deren wesentliche Komponenten, wie in Bild 4.4 dargestellt, zusammengeschaltet sind.

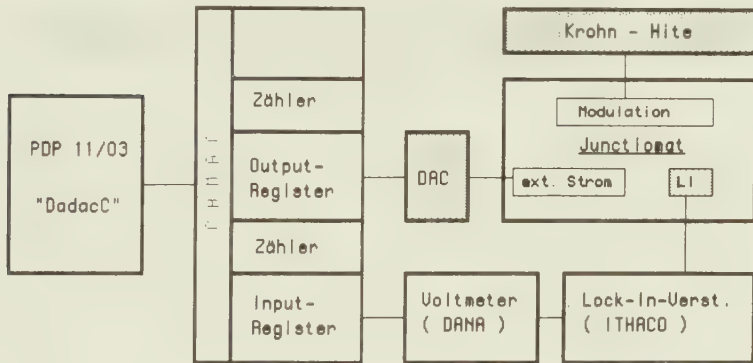


Bild 4.4: Schaltbild zur computergestützten Datenaufnahme und Experimentsteuerung mittels eines PDP 11/03 Computers zur Ansteuerung eines DAC bzw. Auslesens des DANA-Voltmeters via CAMAC.

Durch Ansteuern des 16-Bit DAC wird seitens des Rechners die Bias-Spannung am Tunnelkontakt vorgegeben, während das Lock-In Ausgangssignal über ein Voltmeter<sup>9</sup> und entsprechende Inputregister ausgelesen wird. Zusätzliche Zähler dienen dem interruptgesteuerten Programmablauf, wie z.B. der Steuerung der Durchlaufgeschwindigkeit je Spektrum oder Wartezeiten vor Mehrfachdurchläufen, um den Einschwingvorgang des Lock-In Verstärkers abzuwarten. Hierdurch wird es möglich automatisch mehrere IETS-Spektren aufzusummieren, was zur Erhöhung des Signal/Rausch-Verhältnisses bei der Messung in der

<sup>9</sup> Dana multimeter 5800

## Experimentelles

extrem "rauschfreudigen" Umgebung der Experimentierhallen am Ionen-Beschleuniger von großem Vorteil ist.

### 4.5 Das Bestrahlungsexperiment

#### 4.5.1 Tieftemperatur - Bestrahlungsanlage

Alle in dieser Arbeit enthaltenen Bestrahlungsergebnisse wurden an der Erlangeren Tieftemperatur - Bestrahlungsanlage gewonnen (Bild 4.5).

Auf dem Deckel einer konventionellen Streukammer ( $p < 3 \cdot 10^{-6}$  Torr) ist ein feststehender Kryostat mit einem supraleitenden Magneten montiert ( $B_{\max} = 6$  Tesla). Ein zweiter auswechselbarer, sogenannter Einsteckkryostat, wird durch eine differentielle Druckstufe von oben in den ersten Kryostaten eingefahren, sodaß die am unteren Ende des Einsteckkryostaten befestigten Proben in hohen äußeren magnetischen Feldern vermessen werden können oder in der unteren Position bestrahlt werden können.

Dabei ist durch zusätzliche Strahlungsschilder in der Streukammer immer gewährleistet, daß die Proben auch in der unteren Position je nach Bedienung des Einsteckkryostaten auf Temperaturen zwischen 1.5 K und 320 K geregelt werden können. Das heißt für Raumtemperatur Bestrahlungen muß nur der Probenkopf durch resistives Heizen auf 293 K gebracht werden, während bei Tieftemperatur - Bestrahlungen und Messungen der IETS Spektren die Proben durch Füllen des Probenkopfes mit flüssigem Helium auf 4.2 K abgekühlt werden.

Der monoenergetische Ionenstrahl aus dem Erlangeren Tandem Van de Graaff Beschleuniger wird zunächst mit Hilfe eines Quadrupolmagneten und Quarzglases kurz vor der Probe optisch zu einem vertikalen Strich fokussiert. Anschließend wird der Strahl mit Hilfe einer Sägezahnspannung in horizontaler Richtung gewedelt, um eine über die Probenfläche homogen verteilte Ionendosis (siehe auch Bild 4.1) zu erreichen. Zur Strahlpositions- und Dosiskontrolle während der Bestrahlung dient ein Blendensystem am Eingang der Streukammer.

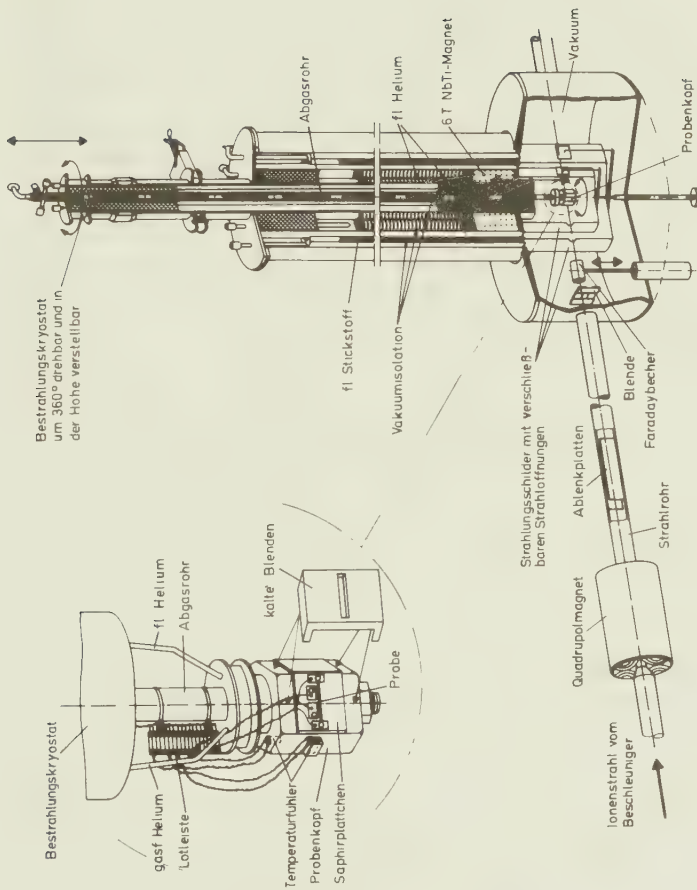


Bild 4.5: Erlanger Tieftemperatur Bestrahlungsanlage am Ionen-Beschleuniger

Die Bestrahlung erfolgt in mehreren Teilschritten bis zum Erreichen der Höchstdosis mit jeweiliger Messung der IETS Spektren und dynamischen Leitfähigkeiten zwischen den einzelnen Dosen. Begonnen wird jeweils mit den Tieftemperatur - Bestrahlungen. Die daran anschließenden Raumtemperatur - Bestrahlungen dienen gleichzeitig der Erholung ( Dauer ca.: 1 - 4 Stunden ) kaltbestrahlter Proben. Nicht selten kann dieser Erholungsschnitt zur Zerstörung der Kontakte führen, wie es bei HCOOH und DCOOD Bestrahlungen der Fall war. Dort konnten die Erholungsspektren der kaltbestrahlungen nicht mehr gemessen werden.

### 4.5.2 Probenmontage

Wegen der begrenzten Reichweite der Projektile in Luft, befinden sich die Saphirsubstrate während der Messung und Bestrahlung im Vakuum der Streukammer. Das heißt, sie können nur indirekt von hinten durch den mit Helium gefüllten kupfer-Probenkopf gekühlt und nach vorne weitestgehend durch eine mit dem Probenkopf verbundene kalte Probenblende abgedeckt werden. Um eine hohe thermische Ankopplung zu erzielen und um auch während der Tunnelkontakt-herstellung eine möglichst schnelle Montage bzw. Demontage zu erlauben, wurden die Substrate mit dem für seine hohe Wärmeleit-fähigkeit bekannten Fett Apiezon N direkt auf den Probenkopf geklebt. Durch spezielle in die Cu-Probenblende integrierte Presskontakte wird dann das Substrat elektrisch kontaktiert, fest auf den Probenkopf gepreßt und bis auf den kleinen Querschnitt der zu bestrahlenden Fläche abgedeckt. Um eine zuverlässige kontaktierung sicherzustellen, wurden die Presskontakte vorher noch mit einem Tropfen Leitsilber benetzt. Insgesamt können auf diesem Wege vier Substrate bzw. 12 Tunnelkontakte gleichzeitig für ein Bestrahlungs-experiment montiert werden.

#### 4.5.3 Elektronischer Energieverlust der Projektile

Wesentliches Kriterium für die Wahl der Projektilenergie ist die Anforderung die Tunnelkontakte zu durchstrahlen und nicht mit den jeweiligen Projektile zu dotieren. Das bedeutet, daß die mittlere Reichweite der Teilchen vergleichsweise groß gegen die Dicke der Blei Gegenelektrode zuzüglich der Dicke der interessierenden Tunnelbarriere sein muß. Erst tief im Aluminiumstreifen oder im Substrat dürfen die Projektile gestoppt werden.

Diesen Anforderungen kann ein 3 MeV Protonenstrahl gerecht werden. Sein mittlerer Energieverlust in der maximal 200 nm dicken Blei Gegenelektrode beträgt nach H.H. Andersen /And77/ lediglich 0.3% seiner Anfangsenergie. Entsprechend liegt die mittlere Reichweite in Blei bei 40  $\mu\text{m}$ , sodaß man keine Dotierungsprozesse in der Barriere in Betracht ziehen muß.

Die Stopping-Power für die binäre Tunnelbarriere erhält man gem. L.C.Northcliff /Nor70/ durch Mittelung der Einzel-Stopping-Power nach folgender Beziehung.

$$\frac{dE}{d\xi} = \frac{\sum_i N_i \cdot A_i \cdot \left( \frac{dE}{d\xi} \right)_i}{\sum_i N_i \cdot A_i} \quad (\text{Glg. 3.1})$$

Wobei  $dE/d\xi$  die Stopping-Power,  $N_i$  die Atomanzahl und  $A_i$  das Atomgewicht der jeweiligen Atomsorte in der Verbindung ist. Somit kann man für 3 MeV Protonen im Aluminiumoxid einen Energieverlust von 3.6 eV/Å annehmen, wenn man für die Dichte von  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\rho = 3.9 \text{ g/cm}^3$  ansetzt.

Für typische organische Substanzen wie z.B. Kohlenwasserstoffketten  $(\text{CH}_2)_n$  findet man für 3 MeV Protonen bei L.C. Northcliff /Nor70/ bzw. M.Rich /Ric54/ einen Energieverlust von 1.2 eV/Å, womit sich dann die gesamte Energiedeposition eines Protons innerhalb der

## Experimentelles

Barriere aus ca. 8 Å  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 3 Å Dotiersubstanz auf 30 - 40 eV aufsummiert. Das bedeutet, daß im Mittel vergleichbare energetische Größenordnungen wie bei UV - Bestrahlung vorliegen. Einzelne Energieüberträge können auch um Größenordnungen darüber liegen, insbesondere bei direktem Stoß zwischen Projektil und Targetatomen.

Um die Abhängigkeit des Strahlenschadens in der Oxidbarriere und in den organischen Dotierungen von der Projektilart zu prüfen, wurde ein Bestrahlungsexperiment mit Sauerstoffionen durchgeführt. Die verwendete vergleichsweise höhere Projektilenergie ist durch den höheren Wirkungsquerschnitt von Sauerstoffionen mit Materie und den damit verbundenen geringeren Reichweite bedingt. Sie beträgt nunmehr knapp 6 µm, ist aber immer noch groß genug, um nicht innerhalb des Tunnelkontaktes gestoppt zu werden.

In analoger Vorgehensweise wie für den Protonenstrahl, berechnet sich jetzt der Energieverlust von 10 MeV Sauerstoffionen in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barriere zu 350 eV/Å und in einer der Dotierung ähnlichen Kohlenwasserstoffkette zu 150 eV/Å. Ziemlich genau ist also die Energiedeposition auf Grund des elektronischen Energieverlustes für 10 MeV Sauerstoffionen in der Tunnelbarriere um den Faktor 100 größer als bei 3 MeV Protonen.

Der Strahlenschaden in der Blei Topelektrode selbst, kann aus den Ergebnissen der Bestrahlung von Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pb Tunnelkontakten zum Nachweis niederfrequenter resonanter Schwingungsmoden von Zwischengitteratomen in Blei von H.Adrian /Adr81/ abgeschätzt werden. Aus der bestrahlungsinduzierten Zunahme des Restwiderstandes folgen dort erst bei höchsten Dosen bis zu  $3.5 \cdot 10^{14}$  10 MeV Sauerstoffionen/cm<sup>2</sup> bzw.  $10^{15}$  25 MeV Sauerstoffionen/cm<sup>2</sup> Frenkeldefektkonzentrationen deutlich unterhalb von 1000 ppm. Die dort gleichzeitig beobachtete Änderung der supraleitenden Übergangstemperatur ( $\Delta T_c / T_c = 0.8 \%$ ) kann genauso wenig für die gemessenen Änderungen in dynamischen Leitfähigkeiten (Kap.5) und IETS Spektren (Kap.6) verantwortlich gemacht werden, wie die schwachen neuen Phononenmoden auf Grund der Frenkeldefekte in Blei bei einer Energie von 2 - 3 meV.

## 4.6 Messungen

### 4.6.1. Tunnelwiderstand $R_S$

Um sofort nach der Probenpräparation einen Vergleichsmaßstab für die Probengüte zu gewinnen, wurde jeweils unmittelbar nach der Fertigstellung des Kontaktes der Raumtemperaturwiderstand in Vierpunktmethode bestimmt. Um dabei die Tunnelkontakte nicht unnötig hohen Feldstärken auszusetzen, wird der von einer Konstantstromquelle<sup>10</sup> gelieferte Strom so vorgewählt, daß die an dem Tunnelkontakt mit einem Multimeter<sup>11</sup> gemessene Spannung 10 mV nicht übersteigt.

Bei Tieftemperaturmessungen ( 4.2 K ) im Kryostaten wurde ein anderes Verfahren gewählt, da man die extrem nichtlineare Spannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit in Folge der supraleitenden Energielücke in Blei berücksichtigen muß. Erst oberhalb von 4-5 mV geht diese Nichtlinearität in eine lineare Kennlinie über (Bild 2.4), wie sie bei zwei normalleitenden Elektroden gemessen würde. Demzufolge wurden die Tieftemperaturwiderstände immer bei fester Spannung (  $U_{Bias} = + 10 \text{ mV}$  ) bestimmt. Dies geschieht mit dem in Kapitel 4.4 beschriebenen Junctionmaten in folgender Weise: nach der manuellen Vorgabe der Bias-Spannung auf 10 mV verändert man den dem Tunnelkontakt vorgeschalteten Strommeßwiderstand  $R_S$  so, daß an diesem ebenfalls 10 mV Spannung abfallen. In diesem Fall haben Tunnelkontakt und Strommeßwiderstand genau den gleichen Widerstand, da der selbe Strom durch sie hindurchfließt. Je nach Widerstand der Tunnelkontakte kann zwischen drei Zehn- Umdrehungs- Potentiometern ( 1 k $\Omega$ , 10 k $\Omega$ , 100 k $\Omega$  ) als Strommeßwiderstand gewählt werden, um die Meßgenauigkeit für  $R_S$  (  $\delta R_S / R_S < 5 \%$  ) möglichst groß zu halten. Gleichzeitig ist dies das Verfahren, um die Elektronik für die folgenden Messungen der dynamischen Leitfähigkeit bzw. der IETS-

---

<sup>10</sup> Keithley Konstantstromquelle 225

<sup>11</sup> Keithley Digital-multimeter 177

Spektren optimal abzustimmen und um einen quantitativen Vergleich von Leitfähigkeiten und IETS- Peakintensitäten zu ermöglichen.

### 4.6.2. Nachweis der supraleitenden Energielücke

Nach jeder Ionenbestrahlung, sowie dem Einbringen des Einsteckkryostaten in den Magnetkryostaten, müssen die Tunnelkontakte auf Fehler geprüft werden. Dies geschieht am besten durch die Messung der Strom-Spannungs Kennlinie im Bereich ihrer Nichtlinearitäten für  $|U_{\text{Bias}}| < 5 \text{ mV}$  zum Nachweis der supraleitenden Energielücke (Bild 2.4) in Blei. Zu diesem Zweck wird die an dem Tunnelkontakt anliegende Spannung, sowie der dem Tunnelstrom proportionale Spannungsabfall über dem Strommeßwiderstand, mit einem x-y-Schreiber<sup>12</sup> aufgezeichnet. Ohm'sche Kontakte mit rein linearer Kennlinie werden aussortiert. Aber auch Ohm'sche Leckströme in den Tunnelkontakten, die eventuell durch Bestrahlung entstehen könnten, können klar erkannt werden, da sie dem  $I(U)$ -Verlauf einen additiven ohm'schen linearen Verlauf auftragen würden. Es konnten aber alle bestrahlten Tunnelkontakte vor und nach Bestrahlung und insbesondere nach Ausheilung als leckstromfrei verifiziert werden. Defekte Tunnelkontakte äußerten sich immer gleich durch einen Kurzschluß oder rein linearen Strom- Spannungs Verlauf.

### 4.6.3 Dynamische Leitfähigkeit

Ähnlich der Messung der IETS Spektren wird die dynamische elektrische Leitfähigkeit mittels Lock-In Technik bestimmt. Hierzu verwendet man den Lock-In Verstärker als Detektor für die erste Harmonische  $[ = \cos(\omega t) ]$  des Stromsignals. Der Ausgang des Lock-In's ist also proportional zu der ersten Ableitung des Strom-Spannungs verlaufes, bzw. der dynamischen Leitfähigkeit. Die zusätzliche Kenntnis des zuvor eingestellten Strommeßwiderstandes und der über den ganzen Bereich konstanten Modulationsamplitude

<sup>12</sup> Philips x-y-Schreiber

(  $U_{Mod} = 2 \text{ mV}$  ) erlaubt eine quantitative Berechnung der dynamischen Leitfähigkeit oder durch Integration über die Spannung die Bestimmung der für die Anpassung der Tunnelbarriere ( Kap.5) nötigen Strom-Spannungsdaten.

Obwohl es an dieser Stelle von Vorteil gewesen wäre, für die in Kap.5 beschriebenen Berechnungen des Barrierenpotentials, die dynamische Leitfähigkeit in einem möglichst weiten Bereich zu bestimmen, wurde der zu durchlaufende Bias-Spannungsbereich bewußt auf den auch für die IETS- Spektren maßgeblichen Bereich von  $|U_{Bias}| < 550 \text{ mV}$  beschränkt. Dies vor allem deshalb, weil ohnehin schon bei dieser Grenzspannung riesige Feldstärken an dem Tunnelkontakt anliegen<sup>13</sup>. Zwar werden manche spezielle Tunnelkontakte in Laborversuchen zum Nachweis elektronischer Anregungen noch wesentlich höheren Spannungen ausgesetzt /Leg72/, aber die Wahrscheinlichkeit, daß der Tunnelkontakt dabei zerstört wird, wächst. Gerade aber eine Zerstörung der Kontakte muß angesichts der enormen Vorbereitungsarbeiten für eine Bestrahlungs-Experiment und der begrenzten Verfügbarkeit des Beschleunigers vermieden werden.

#### 4.6.4. IETS - Spektren

In Anbetracht der für die IETS - Spektren notwendigen Meßempfindlichkeit sind verschiedene Maßnahmen zur Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses (  $S/N$  Verhältnis ) erforderlich. Hauptstörursache sind die Vielzahl der Pumpen und elektronischen Geräte in den Experimentierhallen am Beschleuniger. Sie verursachen trotz Trennung von Arbeitsnetz und Elektroniknetz ein erhebliches elektronisches Rauschen mit Potentialschwankungen um einige 100 mV sowohl auf der Stromversorgungsseite, als auch auf der Seite der extra installierten Erdverbindungen. Aus ähnlichen Gründen messen andere Gruppen, wie z.B. die von P.K. Hansma oder R.U.Coleman, in Sonderlabors, die noch zusätzlich mit abgeschirmten Meßkabinen

<sup>13</sup> elektr. Feld:  $E = ( 0.55 \text{ V} ) / ( 12 * 10^{-10} \text{ m} ) = 4.6 * 10^8 \text{ V/m}$

## Experimentelles

ausgerüstet sind. Eine solche Möglichkeit ist aber am Beschleuniger nicht praktikabel. Hier bewahren sich folgende Abschirm-Maßnahmen:

- durch Teflonisierungen kann der Magnetkryostat einschließlich Einsteckkryostat gegen die Streukammer, Strahlrohr, Abgasleitungen und Masseverbindung bis hin zum Beschleuniger isoliert werden. Somit ist die Möglichkeit gegeben alle Abschirmungen der Meßleitungen an einem Punkt der Meßapparatur zentral zu enden.
- sternförmig angelegte Erdverbindungen von Meßgeräten unter Vermeidung von Erdschleifen, die durch Induktionseffekte starke Rauschquellen darstellen, sind fast immer ein Patentrezept.
- der Junctionmat, als die gegen Netzin stabilitäten empfindlichste Stelle, ist durch aufladbare Batterien gegen die Gleichstromversorgung gepuffert.

Letztendlich wird jeder Versuch einer zusätzlichen Masseverbindung durch empfindliches Messen der  $I(U)$ -Kennlinie im Gap-Bereich bei  $T < 1.6$  K getestet; denn ein zusätzliches Rauschen bringt immer sofort eine erhebliche Verschmierung der Kennlinie, ähnlich der thermischen Verschmierung bei höheren Messtemperaturen, mit sich (Bild 2.4).

Eine weitere Einschränkung für die Auflösung in den IETS-Spektren ist die begrenzte Zeit, in der der Beschleuniger allein diesem Experiment zur Verfügung steht. Eine Vielzahl von Bestrahlungszyklen und Meßzeiten muß in einem Zeitraum von typischerweise 3 Tagen untergebracht werden, sodaß Meßzeiten für ein einzelnes Spektrum von etwa 10 Stunden mit kleinerer Modulationsspannung und damit höherer Auflösung indiskutabel sind. Vielmehr wurde durch die Wahl der Messtemperatur zu  $T = 4.2$  K und der Modulationsspannung zu  $U_{\text{Mod}} = 2$  mV (rms) ein vernünftiger Kompromiß gewählt, in ein bis zwei Stunden IETS Spektren mit guter Auflösung und bestmöglichem S/N Verhältnis zu erhalten.

Weiterhin kann eine zeitliche Mittelung entweder durch eine höhere Zeitkonstante des Lock-In Verstärkers, oder durch Aufaddieren von Mehrfachdurchläufen erreicht werden. Lock-In-Zeitkonstanten oberhalb von etwa 5 Sekunden führen aber erfahrungsgemäß auf Grund

niederfrequenten Störungen zu keiner weiteren Verbesserung /Leg76/Lie82/. Optimale Ergebnisse werden mit Zeitkonstanten von 3 - 4 Sekunden erreicht, während typischerweise die Biasspannung je nach Dotierung und Schärfe der Resonanzen, durch den DAC, gesteuert mit 0.22 bis 0.16 mV/s durchlaufen wird. Das ist jedoch gleichbedeutend mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 2 - 3 Sekunden je Kanal bei der computergesteuerten Datenaufnahme von 1024 Kanäle zählenden Spektren (Energieauflösung von 0.5 mV pro Kanal). Aufaddieren von zwei bis drei Spektren führt letztendlich zu den schon oben genannten Meßzeiten je Spektrum im Verlaufe einer Strahlzeit. Einzig bei den Vormessungen vor einer Strahlzeit und den Erholungsmessungen im Anschluß an sie steht mehr Zeit zur Verfügung, um noch weitere Spektren zur Verbesserung des S/N Verhältnisses aufzusummieren.

#### 4.6.5. Energie - Kanaleichung

Während der automatischen Aufnahme von dynamischen Leitfähigkeiten und Tunnelspektren wird die jeweils am Tunnelkontakt anliegende Biasspannung nicht gesondert gemessen. Sie wird bei einmal im Datenaufnahmeprogramm festgelegtem Anfangs- und Endwert immer in gleicher Weise durchlaufen. Vorausgesetzt, daß der Abgleich der Operationsverstärker, welche als 1:1 Trennverstärker für die Spannungs- und Strommessung im Junctionmaten eingebaut sind, geprüft worden ist, erhält man maximale Fehler von 0.5 mV in der Energie-Kanaleichung. Als zusätzlicher Fixpunkt für die Eichung der dynamischen Leitfähigkeiten steht noch die Anomalie der supraleitenden Energielücke zur Verfügung, die den Spannungsnullpunkt  $U_{Bias} = 0$  festlegt.

Für eine genaue energetische Lokalisierung der IETS - Resonanzen muß des weiteren noch die halbe Breite der Energielücke in Blei bei 4.2 K ( $2\Delta_{PB} \approx 2.4$  meV) von  $U_{Bias}$  abgezogen werden. Diese kleine Korrektur wurde in allen Tabellenwerten und Textaussagen berücksichtigt, während alle gezeigten Spektren über der tatsächlich anliegenden Biasspannung  $U_{Bias}$  aufgetragen sind.

### 4.7 Normierung und Untergrundabzug

Wie aus Kapitel 5 deutlich hervorgehen wird, führt Ionenbestrahlung von Tunnelkontakten zu teilweise drastischen Veränderungen des Tunnelkontaktwiderstandes, sowie insbesondere nach Tieftemperatur-Bestrahlung zu einem erheblichen Anwachsen des elastischen Untergrundes im IETS-Spektrum auf Grund eines geänderten Barrierenpotentials. Um Spektren ein und desselben Tunnelkontaktes nach den einzelnen Bestrahlungsdosen und gegebenenfalls Erholung zu Raumtemperatur miteinander vergleichen zu können, ist deshalb eine Normierung bezüglich des Tunnelwiderstandes nötig. Dies geschieht am besten unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Leitwertänderung durch die inelastische Anregung einer Molekularvibration normiert auf den Leitwert des elastischen Anteils des Tunnelstromes ausschließlich vom Anregungsmechanismus für die Molekulanregung sowie der Anzahl der anzuregenden Moleküle selbst abhängt /Sca67/Lam68/. Das bedeutet aber, daß die Spektren bereits durch die in Kapitel 4.6.1 beschriebene Wahl des Strommeßwiderstandes  $R_s$  automatisch in einheitlicher Weise normiert worden sind.

Die zum zweiten nötige Untergrundbereinigung macht folgendes Beispiel einer 4.2 K Protonenbestrahlung von Sorbinsäure deutlich:

Durch das Anwachsen des Untergrundes gehen die interessierenden inelastischen Molekulanregungen (Bild 4.6 b) auf den ersten Blick fast völlig verloren. Erst die Anpassung eines Polynoms dritter bis funfter Ordnung an Spektrumsbereiche, die man dem elastischen Untergrund zuordnen kann, und der nachfolgende Abzug dieses Polynoms von dem ursprünglichen Spektrum fördert die inelastischen Moden wieder erkennbar zu Tage. Des besseren Vergleichs halber wurden alle IETS Spektren in dieser Arbeit auf diese Weise bezüglich ihres elastischen Untergrundes bereinigt, das heißt, der "intrinsische Untergrund" in Folge inelastischer Anregungen, wie er typisch für undotierte Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakte ist (Kap.3.1), bleibt in den Spektren erhalten.

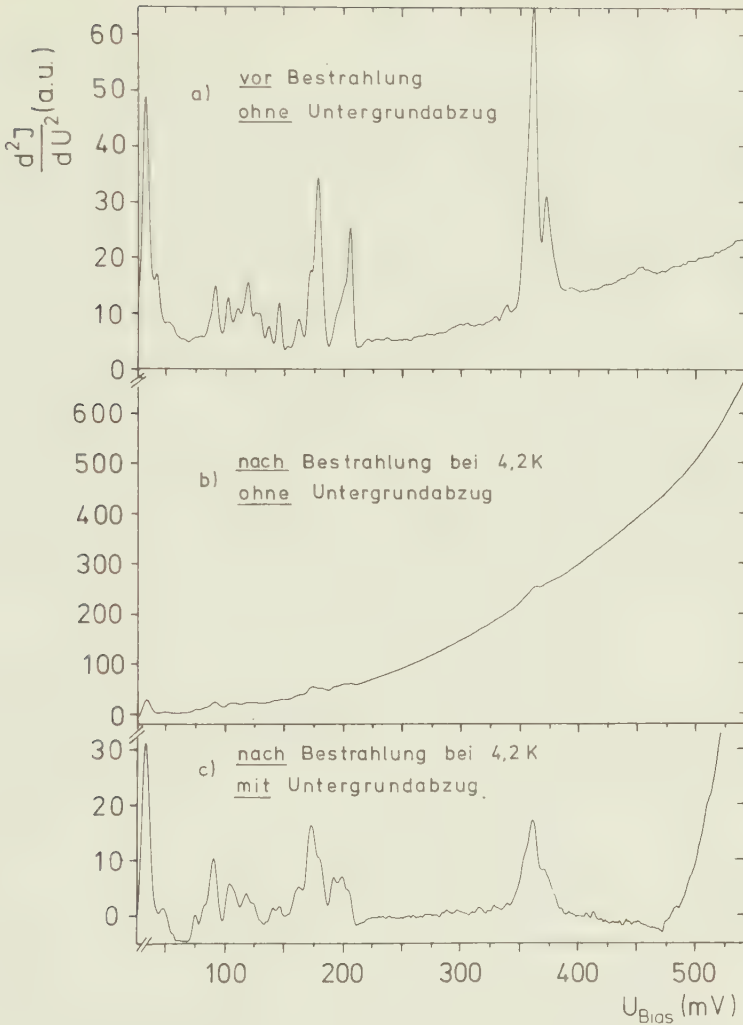


Bild 4.6: IETS-Spektrum von Sorbinsäure vor und nach 4.2 K Protonen-Bestrahlung. Lock-In-Signal  $d^2J/dU^2$  a) vor Bestrahlung, b) nach Bestrahlung und c) nach Bestrahlung und Abzug eines angepaßten Polynoms.



### 5.0.0 Tunnelbarriere :

Eine aufschlußreiche physikalische Größe zur Charakterisierung der Tunnelbarriere eines Metall - Isolator - Metall Tunnelkontaktes stellt seine dynamische elektrische Leitfähigkeit dar. Aus ihr kann auf die Form, d.h. auf die Breite , Höhe und Symmetrie, des Barrierenpotentials geschlossen werden. So hat beispielsweise die Zunahme der Barrierenbreite um 1 Angström ein Anwachsen des Tunnelwiderstandes bis um eine Größenordnung zur Folge.

Als Diskussionsgrundlage wird im Folgenden ein fünf - Parameter - Barrierenmodell ( trapezoidal-square-barrier-modell = TRAPSQR Modell ) verwendet, um durch die Anpassung einer Modellbarriere an die experimentellen Daten Informationen über die durch Ionenbestrahlung und Ausheilung entstandenen Veränderungen des Strom-Spannungsverlaufes zu gewinnen; insbesondere aber auch, um die unterschiedlichen Anteile von Aluminiumoxid und Dotierung zur Barriere voneinander zu trennen.

### 5.1.0 Leitfähigkeiten von unbestrahlten Tunnelkontakten

Dem eigentlichen Barrierenmodell sollen einige typische Leitfähigkeitskurven vorangestellt werden, um die wesentlichen Merkmale an ihnen aufzuzeigen.

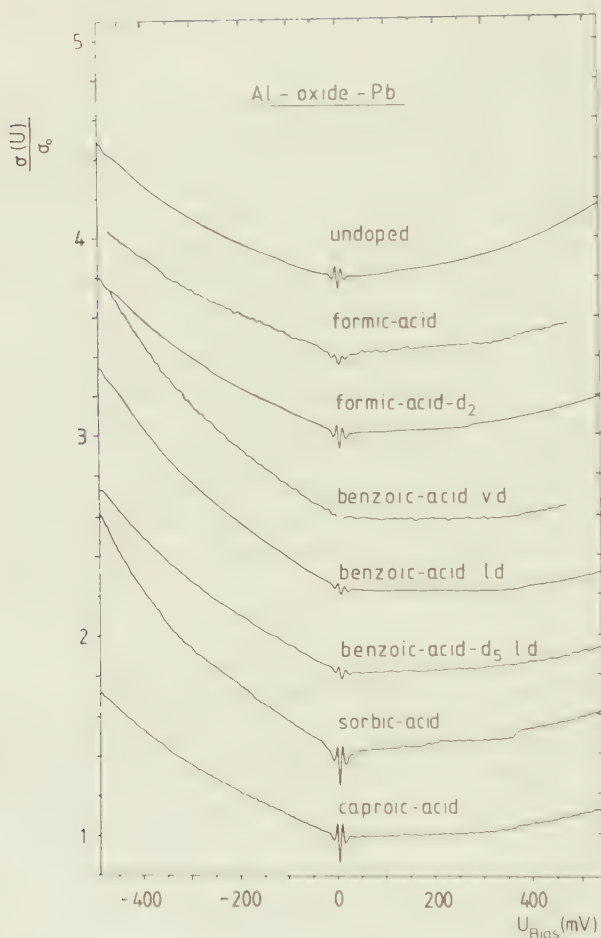


Bild 5.1: Dynamische Leitfähigkeit  $\sigma(U)$  [ normiert auf die Leitfähigkeit  $\sigma(U)$  für  $U_{Bias} = 30 \text{ mV}$  ] als Funktion der Spannung. Der Übersicht halber wurden die Kurven jeweils um einen Offset gegeneinander verschoben [ v.d. = vapour doped, l.d. = liquid doped ].

Obwohl es aus der Sicht der späteren numerischen Anpassung an Barrierenmodelle interessant gewesen wäre, die Leitfähigkeiten auch

noch zu höheren Spannungen als  $|U_{\text{Bias}}| \approx 500 \text{ mV}$  zu bestimmen, wurde hierauf bewußt verzichtet, um die Tunnelkontakte während einer Strahlzeit am Ionenbeschleuniger nicht unnötig hohen Feldstärken auszusetzen, die gelegentlich zu einer Zerstörung des Kontaktes führen können.

Dennoch fallen grob fünf Merkmale auf :

1. Im Bereich  $-4 \text{ mV} \leq U_{\text{Bias}} \leq +4 \text{ mV}$  folgt die Leitfähigkeit dem Verlauf der supraleitenden Energielücke in Blei [  $T_c = 7.2 \text{ K}$  ]. Diese Struktur spielt in der augenblicklichen Betrachtung nur eine untergeordnete Rolle und dient ausschließlich der Festlegung des Spannungs - Nullpunktes.
2. Oberflächlich betrachtet weisen alle Kurven einen mehr oder weniger parabelförmigen Verlauf auf.
3. Sowohl für die undotierte Probe, als auch für alle dotierten Tunnelkontakte beobachtet man eine Asymmetrie des  $\mathcal{E}(U)$  Verlaufes. Das Minimum von  $\mathcal{E}(U)$  , respektive der Wendepunkt von  $I(U)$  ist  $50 - 250 \text{ mV}$  aus dem Nullpunkt zu höheren Spannungen hin verschoben.
4. Einer annähernd glatten Funktion von  $\mathcal{E}(U)$  sind im Falle dotierter Tunnelkontakte schwache Stufen überlagert, die inelastische Tunnelprozesse widerspiegeln.
5. Undotierte Kontakte zeigen eine vergleichsweise kleine Asymmetrie.

Auf Grund dieser  $\pm$  Bias - Asymmetrie erscheint nun eine Konvention sinnvoll : Als positive Spannung am Tunnelkontakt wird jene definiert, bei der die technische Stromrichtung von der Blei-Aufelektrode zur Aluminium- Basiselektrode gerichtet ist [d.h. Aluminium = Kathode, Blei = Anode].

## Tunnelbarriere

### 5.2.0. Das Barrierenmodell

Wesentliche Beiträge zur Interpretation derartigen Tunnelleitfähigkeiten haben Simmons /Sim63.1/Sim63.2/ sowie Brinkmann, Dynes und Rowell /Bri70/ geliefert.

Ihnen gemeinsam ist die Anwendung der Wentzel- Kramers- Brillouin Näherung ( WKB approximation ) oder Phasenintegral Methode zur Beschreibung der elastischen Tunnelwahrscheinlichkeit  $P(E_x, \Phi)$  durch ein Potential  $\Phi(x)$ , wobei  $E_x$  die Energie des tunnelnden Teilchens und  $x$  die Ortsabhängigkeit des Barrierenpotentials beschreibt.

$$P(E_x) = \exp \left\{ -4\pi/\hbar \int [2m(\Phi(x) - E_x)]^{1/2} dx \right\}; \quad (\text{Glg 5.1})$$

Hiermit erhält man für den Tunnelstrom in der Notation von Simmons die Beziehung /Kor79/:

$$J = \frac{4\pi me}{h^3} \int_0^{E_m} \exp \left[ -\frac{\sqrt{8m}}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} (\Phi(x) - E_x)^{1/2} dx \right] dE_x \cdot \\ \cdot \int_0^{\infty} [f(E) - f(E + eU)] dE_r, \quad (\text{Glg. 5.2})$$

mit der folgenden Bedeutung der Abkürzungen.:

- $m$  := Elektronenmasse
- $e$  := Elektronenladung
- $h$  := Planck'sche Konstante ;  $\hbar = h/2\pi$
- $E$  := Energie des Elektrons ,  $E = E_x + E_r$
- $E_x$  := Energiekomponente des Elektrons in x-Richtung,  
d.h. senkrecht zur Tunnelbarriere
- $E_r$  := Energiekomponente des Elektrons senkrecht zur  
x- Richtung, d.h. parallel zur Tunnel Barriere
- $E_m$  := Maximalenergie des Elektrons in x Richtung
- $U$  := die am Tunnelkontakt anliegende Bias- Spannung

Simmons /Sim63.1/ zeigt, daß die beobachteten asymmetrischen Leitfähigkeiten nicht durch symmetrische Tunnelbarrieren erklärt werden können und diskutiert mögliche Auswirkungen auf die Symmetrie durch den Einfluß unterschiedlicher Austrittsarbeiten  $W$  bei der Verwendung zweier unterschiedlicher Materialien für Basis und Aufelektrode. Da aber auch für gleiche Materiale Asymmetrien in  $\epsilon(U)$  gefunden werden, muß einerseits näher nach weiteren Gründen gesucht werden und andererseits untersucht werden, ob dadurch entstandene Barrierenasymmetrien die Experimente deuten können.

Als Ursachen erscheinen drei Fakten möglich:

1. Bringt man unterschiedliche Elektrodenmaterialien mit zweierlei Austrittsarbeiten hinreichend dicht aneinander, so bewirkt dies einen Elektronen-Transfer vom Material mit größerer Austrittsarbeit zum Material mit kleinerer Austrittsarbeit, was ein rücktreibendes elektrisches Feld nach sich zieht. Dieses ist in Bild 5.2 für ein ursprünglich symmetrisches Potential  $\phi_1 = \phi_2$  dargestellt. Jedoch variieren die Austrittsarbeiten für Aluminium [  $W_1 = 4.2 \text{ eV}$  ] und Blei [  $W_2 = 4.0 \text{ eV}$  ] /CRC-1/nur schwach und stehen auch im falschen Verhältnis zueinander (  $W_1 > W_2$  ), als daß sie die experimentellen Beobachtungen (  $W_1 < W_2$  ) erklären könnten.

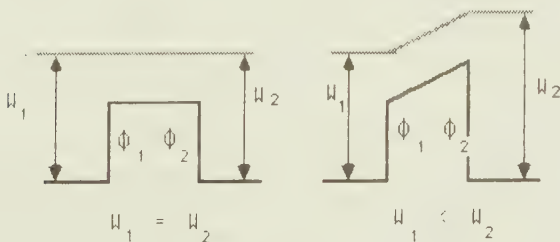


Bild.5.2: Barrierenasymmetrie durch unterschiedliche Austrittsarbeiten  $W$  bei ursprünglich symmetrischer Barriere.

## Tunnelbarriere

2. Im Falle von dotierten Junctions wird schon bei der Preparation eine natürliche Asymmetrie eingeführt, da die organische Substanz selbst zu dem Barrierenpotential beiträgt und auf der einen Seite durch die Oxidschicht von der Basiselektrode getrennt ist, während sie auf der anderen Seite in unmittelbarem Kontakt zur Auelektrode steht.
3. Aluminiumoxid - Barrieren sind durch die Anreicherung von Hydroxylgruppen an der der Al - Oberfläche abgewandten Seite der Oxidschicht gekennzeichnet. Da diese OH - Gruppen eine negative Partialladung tragen führt dies zu einem abstoßenden Potential für tunnelnde Elektronen und damit zu einem Anheben des Potentials auf Seiten der Pb- Topelektrode /Gau84/Iga83/ /Flo78/Dra82/.

Erste numerische Berechnungen der Leitfähigkeit für eine auf Grund dieser drei Vorstellungen asymmetrische Barriere wurden von Brinkmann et al. /Bri70/ durchgeführt. Sie beobachteten für das einfachste Modell einer trapezförmigen Barriere  $\Phi = \Phi_1, \Phi_2, \Phi_3$  [ sogenanntes drei - Parameter - Modell ] wie erwartet Offsets in der dynamischen Leitfähigkeit. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse festgestellt.

- eine Zunahme der Barrierenhöhe führt zu einem weniger stark ausgeprägten parabelförmigen Anstieg der Leitfähigkeit und zu einer Abnahme des Offsets.
- breite Barrieren liefern starken parabelförmigen Anstieg und schwachen Offset.

In einer Beziehung konnten die Berechnungen von Brinkmann die in sie gesetzten Erwartungen nicht erfüllen., denn sie konnten die in dotierten Tunnelkontakten beobachteten Offsets in der Größenordnung von 250 mV nicht an Hand ihres drei Parameter Modells erklären . Es zeigt sich nun , daß man, um diese Offsets beschreiben zu können, eine zusätzliche Rechteckbarriere einführen muß /Mul79/Dra82/ /Lau81/Flo78/.

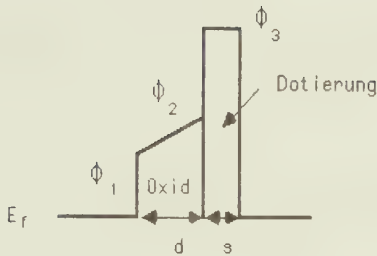


Bild 5.3: Fünf - Parameter - Barrieren - Modell (TRAPSQR - Modell)

Wie in Bild 5.3 veranschaulicht, kann man in diesem 5 Parameter - Modell den trapezförmigen Anteil der Modellbarriere  $\phi(\phi_1, \phi_2, d)$  mit der Aluminiumoxid Barriere und den Rechteckanteil  $\phi(\phi_3, s)$  mit der organischen Dotierung identifizieren.

Folglich schreiben wir nun für  $\phi(x, U)$  unter der Annahme eines linearen Spannungsabfalls innerhalb der gesamten Barriere für

$U > 0$  :

$$\phi(x, U) = E_f + \phi_1 + (\phi_2 - \phi_1) \frac{x}{d} - \frac{x}{d+s} eU \quad ;$$

(Glg.:5.3)

falls :  $0 \leq x \leq d$

$$\phi(x, U) = E_f + \phi_3 - \frac{x}{d+s} eU \quad ;$$

(Glg.:5.4)

falls :  $d \leq x \leq d+s$

$U < 0$  :

$$\phi(x, U) = E_f + \phi_3 + \frac{x}{d+s} eU \quad ;$$

(Glg.:5.5)

falls :  $0 \leq x \leq s$

$$\phi(x, U) = E_f + \phi_2 + \frac{x}{d+s} eU - (\phi_2 - \phi_1) \frac{x-s}{d} \quad ;$$

(Glg.:5.6)

falls :  $s \leq x \leq d+s$

## Tunnelbarriere

Es folgt für das Argument in der Exponentialfunktion der Tunnelwahrscheinlichkeit  $P(E_x)$  (Glg. 5.1) durch einfache Integration:

$U > 0$ :

$$A = - \frac{\sqrt{8m}}{\hbar} \left\{ \frac{2d}{3(\phi_2 - \phi_1 - eU/(d+s))} \left[ (\phi_1 + E_f - E_x)^{3/2} - (E_f - E_x + \phi_2 - eU/(d+s))^{3/2} \right] - \frac{2(d+s)}{3eU} * \right. \\ \left. * \left[ (E_f + \phi_3 - E_x - eU)^{3/2} - (E_f + \phi_3 - E_x - \frac{eU}{d+s})^{3/2} \right] \right\},$$

(Glg.: 5.7)

$U < 0$ :

$$A = - \frac{\sqrt{8m}}{\hbar} \left\{ \frac{2(d+s)}{3eU} \left[ (E_f + \phi_3 - E_x + seU/(d+s))^{3/2} - (E_f + \phi_3 - E_x)^{3/2} \right] + \frac{2d}{3(\phi_1 - \phi_2 + deU/(d+s))} * \right. \\ \left. * \left[ (E_f - E_x + eU + \phi_1)^{3/2} - (E_f + \phi_2 - E_x + \frac{seU}{d+s})^{3/2} \right] \right\}$$

(Glg.: 5.8)

Das Integral über die Fermienegie kann im Grenzfall  $T \Rightarrow 0$  K ausgewertet werden zu:

$$\int_0^\infty [f(E) - f(E + eU)] dE_x = \begin{cases} eU & : E_x < E_f - eU \\ E_f - E_x & : E_f - eU < E_x < E_f \\ 0 & : E_x > E_f \end{cases}; \quad (\text{Glg.: 5.9})$$

Auf der Basis dieses Modells können jetzt die Leitfähigkeitskurven für eine vorgegebene möglichst genaue Schätzung der Modellbarriere

durch numerische Integration berechnet werden und mit dem Experiment verglichen werden. Anschließend werden die Modellparameter in einer nicht linearen Fit - Prozedur solange variiert, bis der mittlere quadratische relative Fehler hinreichend minimal ist /Hip82/. Da dies ein sehr rechenzeit-intensiver Weg ist, wird der Vergleich zwischen Modell und Experiment auf 25 - 50 Stützstellen des  $\bar{\sigma}(U)$  Verlaufes beschränkt. Dabei werden die experimentellen Werte für  $|U_{\text{Bias}}| \leq 30$  mV nicht für den Fit herangezogen, um Fehler auf Grund der verhältnismäßig starken Strukturen in diesem Energiebereich zu unterdrücken.

Einen Überblick über die ermittelten Barrieren-Parameter der untersuchten Proben vor Bestrahlung gibt Tabelle 5.1.

| Probe     | #     | $\phi_1/\text{eV}$ | $\phi_2/\text{eV}$ | $d/\text{\AA}$ | $\phi_3/\text{eV}$ | $s/\text{\AA}$ | $\Sigma/\%$ | $R_s/\Omega$ | n |
|-----------|-------|--------------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|-------------|--------------|---|
| Undotiert | 217.2 | 1.03               | 4.74               | 11.31          | /                  | /              | 3.0         | 56           | 3 |
| Undotiert | 217.2 | 1.15               | 3.87               | 9.43           | 5.56               | 1.77           | 2.9         | 56           | 5 |
| Ameisens. | 218.2 | 0.80               | 4.20               | 9.36           | 8.74               | 1.91           | 3.1         | 260          | 5 |
| Benzs.    | 306.1 | 0.79               | 3.13               | 8.98           | 13.57              | 2.50           | 3.3         | 524          | 5 |
| Caprons.  | 396.2 | 0.99               | 4.09               | 9.61           | 8.56               | 1.88           | 1.5         | 320          | 5 |
| Sorbins.  | 393.2 | 0.64               | 4.24               | 10.27          | 9.17               | 2.07           | 1.9         | 1350         | 5 |

Tabelle 5.1: Typische Barrierenparameter für unbestrahlte Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakte. ( $\Sigma$  = mittlerer relativer Fehler,  $R_s$  = Widerstand des Tunnelkontaktes bei 4.2 K, n = Anzahl der freien Parameter der Modellbarriere)

Die Leitfähigkeitsmessungen für undotierte Proben können als einzige auch durch ein 3- Parameter Modell angepaßt werden (n= 3), und lassen den direkten Vergleich mit den Berechnungen von Floyd /Flo78/ und Dragoset /Dra82/ zu, deren Ergebnisse trotz der

## Tunnelbarriere

unterschiedlichen Preparationsbedingungen für undotierte  $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-Pb}$  Junctions mit den Werten in Tabelle 5.1 vergleichbar sind.

Zum besseren Vergleich mit den dotierten Proben ist aber die Anpassung der undotierten Kontakte an das TRAPSQR - Modell ( $n=5$ ) in Tabelle 5.1 ebenfalls gezeigt. Die Breite  $d$  des trapezformigen Anteils beträgt immernoch  $9.4 \text{ \AA}$  und die des Rechteckanteils  $1.8 \text{ \AA}$ . Das heißt, die Aluminiumoxid - Barriere undotierter Kontakte weist im Vergleich zu dotierten Proben ähnliche Gesamtbreiten auf, obwohl sich keine Dotierung in der Barriere befindet. Die Ursache für diesen Befund liegt in der Probenpreparation. Denn, um vernünftige Widerstandswerte bei undotierten Tunnelkontakten zu erreichen, wird der Al - Film ca. 300 Sekunden in der Plasmaentladung oxidiert, während für die dotierten Kontakte erheblich kürzere Oxidationszeiten ausreichen. Dies bewirkt eine breitere  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht für undotierte Tunnelkontakte und letztendlich gleiche Gesamtbreiten der Barriere für dotierte und undotierte Kontakte.

Bemerkenswert ist auch das Filtergebnis hinsichtlich der großen Ähnlichkeit einiger Barrierenparameter bei verschiedenen Dotierungen (siehe auch /Floy78/). Zwar sollten sie sich für den Al-Oxid Anteil aus preparativen Gründen nicht stark unterscheiden, jedoch führt auch der Anteil der Dotierung zu ähnlichen Werten bei verschiedenen Dotierungen. Auch dieser Befund kann auf die Präparation zurückgeführt werden, die aus messtechnischen Gründen auf die Herstellung von einheitlichen Tunnelwiderständen um  $1 \text{ k}\Omega$  optimiert worden ist.

Systematisch ist das Potential  $\Phi_1$  für alle Dotierungen gegenüber den undotierten Kontakten stark abgesenkt. Nach Floyd /Flo78/ kann man diesen Effekt als verminderte Konzentration von Hydroxylgruppen an der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dotierungsgrenzfläche verstehen, da dort die Dotierungsmoleküle den Platz der OH- Gruppen einnehmen. Eine Absenkung von  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  auf Grund weniger OH- Gruppen geht einher mit einem Anheben von  $\Phi_2$  durch das zusätzliche organische Adsorbat.

Als Netto - Änderung bleibt das reduzierte  $\Phi_1$  in dotierten Tunnelkontakten deutlich erkennbar.

### 5.3.0. Leitfähigkeiten bestrahlter Tunnelkontakte

Drei Indizien lassen unmittelbar nach Ionenbestrahlung erkennen, daß sich systematische Veränderungen in der für den Tunnelstrom maßgeblichen Form des Barrierenpotentials ergeben haben. Es sind dies Änderungen des Widerstandes für  $U_{Bias} = 10$  mV, ein meist symmetrischer Verlauf der dynamischen Leitfähigkeit und eine damit verbundene Zunahme des elastischen Untergrundes in den IETS Spektren (Kap.4.7).

#### 5.3.1. Der Tunnelkontaktwiderstand $R_s$

Für bestrahlte undotierte und dotierte Tunnelkontakte beobachtet man drastische Änderungen ihres Widerstandes  $R_s$  (für  $U_{Bias} = + 10$  mV) gegenüber ihrem Ausgangswert vor Bestrahlung. Da unbestrahlte Referenzproben, die lediglich denselben Temperaturzyklen im Verlauf einer Strahlzeit unterworfen worden sind, in allen ihren Eigenschaften praktisch unverändert bleiben, sind diese Veränderungen echte Bestrahlungseffekte.

#### $R_s$ nach 293 K- Protonenbestrahlung

Einheitlich für alle bestrahlten Kontakte sinkt  $R_s$  nach Raumtemperatur Bestrahlung auf bis zu 30 % seines Ausgangswertes ab. Das Ausmaß des Absinkens ist für die jeweilige Dotierung charakteristisch. Ausgehend von undotierten Tunnelkontakten, deren Widerstand sich selbst nach den maximalen verwendeten Protonendosen nur bis zu 15 % ändert, beobachtet man für die jeweiligen Dotierungen ein charakteristisches  $R_s(\Phi t)$ -Verhalten. Von Benzoesäure über Ameisensäure bis hin zu Sorbin- und Capronsäure wird der  $R_s(\Phi t)$  Verlauf immer steiler, d.h. es genügen immer kleinere Protonendosen um  $R_s$  - Absenkungen von gleicher Größenordnung zu bewirken.

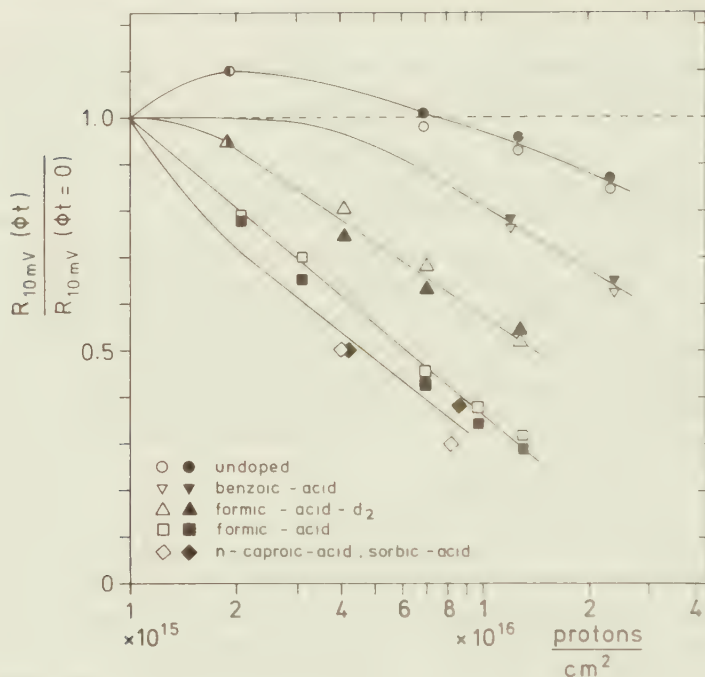


Bild 5.4: Tunnelwiderstand  $R_g$  nach 293 K Protonen-Bestrahlung normiert auf seinen Ausgangswert vor Bestrahlung ( $\phi t=0$ ) als Funktion der Protonendosis.

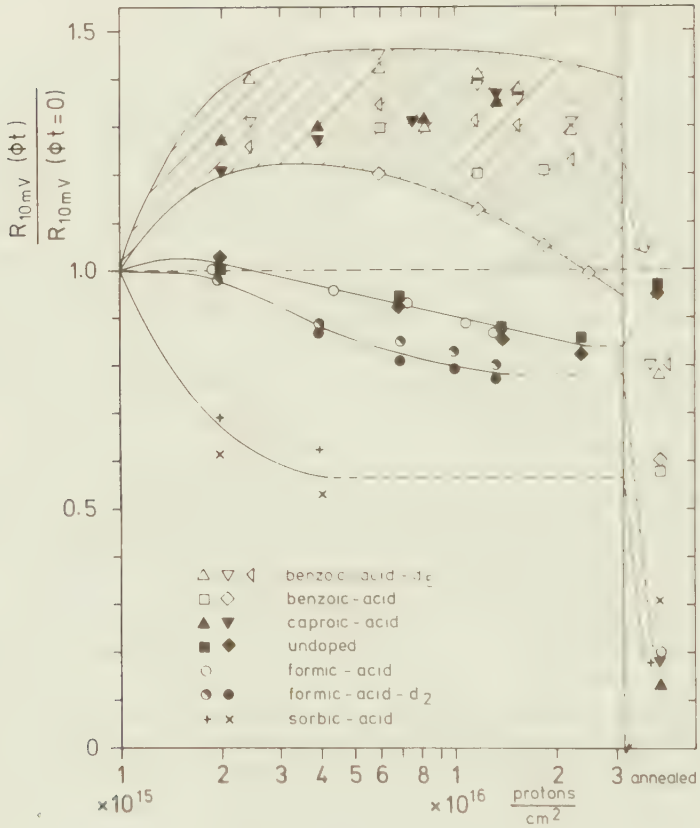
Im Vergleich mit den nach Bestrahlung gemessenen IETS - Spektren (Kap.6), kann diese Widerstandsabnahme als Maß für den gesamten Strahlenschaden in der Dotierung gewertet werden, da sich auch dort Benzoesäure am strahlenresistentesten erweist, während in Capronsäure schon kleine Bestrahlungsdosen zu erheblichen Intensitätsabnahmen führen.

$R_s$  nach 4.2 K Protonenbestrahlung

Ein völlig neues Bild für das  $R_s(\Phi t)$  - Verhalten zeigt sich in Bild 5.5. nach 4.2 K Protonenbestrahlung. Undotierte Kontakte zeichnen sich wie bei Warmbestrahlung nur durch kleine Widerstandsabnahmen aus, die nach Anlassen auf 293 K fast völlig ausheilen. Dem gegenüber sind die Änderungen in den dotierten Kontakten weitaus größer. Mit Benzoesäure und Capronsäure dotierte Kontakte zeichnen sich durch eine  $R_s$  Zunahme im Laufe der Protonenbestrahlung aus. Dagegen nimmt  $R_s$  bei Ameisensäure und Sorbinsäure nach Protonenbestrahlung ab. Allen Dotierungen gemeinsam ist ein gleichartiges Erholungsverhalten nach Aufwärmen auf 293 K. Die Widerstände sinken auf Werte, ähnlich denen, wie sie nach Warmbestrahlung (Bild 5.4) beobachtet werden.

Wenn es auch zu einem eingehenderen Verständnis dieses komplizierten Verhaltens der Diskussion von Barrierenpotentialen (Kap.5.4) bedarf, zeigen diese einfachen Messungen folgendes:

1. Die bestrahlungsinduzierten Veränderungen von  $R_s$  beruhen fast ausschließlich auf der organischen Dotierung in der Tunnelbarriere, da undotierte Kontakte nur vergleichsweise kleine Änderungen in ihren Tunnelwiderständen erfahren.
2. Das Absinken von  $R_s$  in dotierten Proben bei Ausheilung kündigt Erholungseffekte in der Dotierungsmonolage an, die nicht zu dem gleichen Zustand wie vor Bestrahlung führen. Dagegen heilt der Tieftemperatur Strahlenschaden in undotierten Proben fast vollständig aus, d.h. 4.2 K Bestrahlung und Annealing sind hier nahezu reversible Prozesse, wie durch die IETS Spektren bestätigt wird.
3. Die Änderungen der Kontaktwiderstände erhalten 4.2 K Bestrahlung und 293 K Bestrahlung liegen in gleicher Größenordnung, d.h. auch der Strahlenschaden in der organischen Dotierung nach Raumtemperatur-Bestrahlung muß vergleichbar sein dem, wie er nach erhaltener Kaltbestrahlung beobachtet wird.



**Bild 5.5:** Tunnelwiderstand  $R_s$  ( für  $U_{\text{Bias}} = + 10 \text{ mV}$  ) nach 4.2 K Protonenbestrahlung normiert auf seinen Ausgangswert vor Bestrahlung ( $\phi t=0$ ) als Funktion der Protonendosis, sowie nach Erholung auf 293 K.

### $R_S$ nach Sauerstoffbestrahlung

Wie erwartet zeigt sich nach Sauerstoffbestrahlung derselbe Effekt in  $R_S$ , wie es am Beispiel der Bestrahlung von Benzoesäure in Bild 5.6 deutlich wird.

Auf Grund des höheren Wirkungsquerschnittes von Sauerstoffionen in der Barriere führen bereits wesentlich kleinere Bestrahlungsdosen zu mit Protonenbestrahlung vergleichbaren Widerstandsänderungen. Eine genaue Analyse aller Daten zeigt, daß die Widerstandszunahme bei Sauerstoff- Kaltbestrahlung doppelt so hoch ausfällt, und daß bei Warmbestrahlung bereits eine um den Faktor  $10^3$  geringere Ionendosis gleiche Widerstandsabnahmen wie bei Protonenbestrahlung bewirkt. Das bedeutet, daß der Strahlenschaden nicht mit dem vom elektronischen Energieverlust der Projektile (Kap.4.5.3) her erwarteten Faktor von 100 skaliert.

Insgesamt zeigen die Messungen von  $R_S$ , daß man für Bestrahlungsexperimente Tunnelkontakte mit höheren Widerständen präparieren muß, um allzu niederohmige Junctions und Kurzschlüsse im Verlauf der Bestrahlung zu vermeiden. Außerdem wird deutlich, daß bei verhältnismäßig kleinen Änderungen in der  $Al_2O_3$  Barriere der elastische Tunnelstrom einige Informationen über den Strahlenschaden in der organischen Dotierung enthält. Aus diesem Grunde werden im folgenden Kapitel die dynamischen Leitfähigkeiten nach Bestrahlung an Hand des in Kap. 5.2 beschriebenen TRAPSQR- Modells untersucht, um nicht nur einen einzelnen Punkt der  $I(U)$ -Kennlinie zu diskutieren sondern deren ganzen Verlauf. Die beobachteten Widerstandsänderungen von maximal 200 % lassen zwar keine allzu großen Schwankungen des Barrierenpotentials erwarten, da kleine Änderungen der Barriere  $\Phi(x)$  nach Gleichung 5.2 schon dramatische Auswirkungen auf den Tunnelstrom haben. Aber es lassen sich gemeinsame Tendenzen erfassen.

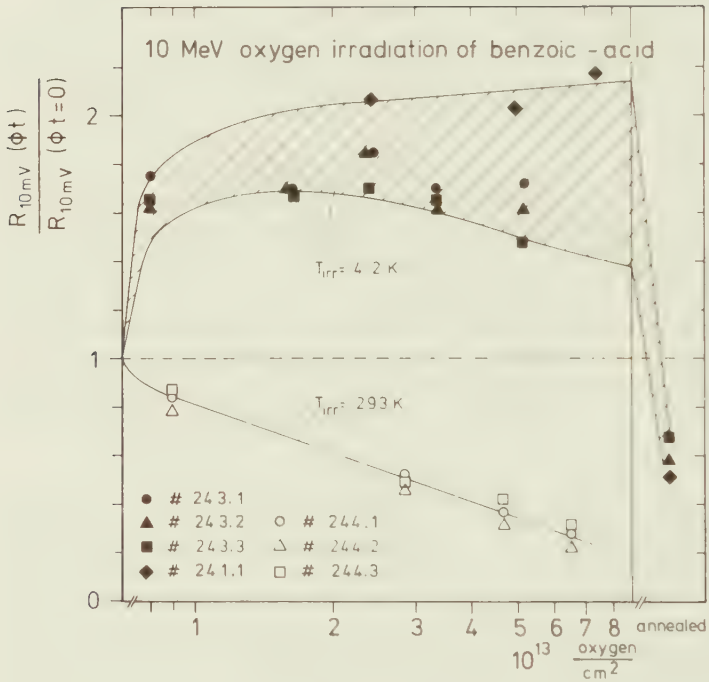


Bild 5.6: Tunnelwiderstand  $R_S$  ( für  $U_{\text{Bias}} = + 10 \text{ mV}$  ) von mit Benzoesäure dotierten Proben nach 4.2 K und 293 K Sauerstoffbestrahlung, normiert auf seinen Ausgangswert vor Bestrahlung ( $\phi t=0$ ), als Funktion der Sauerstoffdosis.

### 5.3.2 Tunnelbarrieren

Das im letzten Kapitel beobachtete dotierungstypische Verhalten des elastischen Tunnelstromes nach Bestrahlung setzt sich beim Vergleich der dynamischen Leitfähigkeiten fort. Obwohl von ihrer chemischen Strukturformel sehr ähnlich, gibt es einen sehr deutlichen Unterschied zwischen mit Capronsäure oder Sorbinsäure dotierten Kontakten. Bild 5.7 und Bild 5.8 zeigen die dynamische Leitfähigkeit  $\sigma(U)$  normiert auf  $\sigma_0(U=30\text{mV})$  als Funktion der Spannung vor und nach 4.2 K bzw. 293 K Protonenbestrahlung und nach Ausheilung.

Sind die dynamischen Leitfähigkeiten vor und nach 293 K Bestrahlung noch sehr ähnlich, so fällt  $\sigma(U)$  von Sorbinsäure nach 4.2 K Bestrahlung mit seinem starken parabelförmigen Anstieg zu höheren Spannungen auf. Bei Capronsäure in Bild 5.8 ist ein derartiger Anstieg nur andeutungsweise vorhanden. Ein Vergleich der dynamischen Leitfähigkeiten aller bestrahlten Tunnelkontakte zeigt, daß nach 293 K Bestrahlung einheitlich eine nur geringe Zunahme des parabelförmigen Anstiegs von  $\sigma(U)$  beobachtet wird. Unabhängig von liquid oder vapour doping und Projektil zeigen nur Sorbinsäure und Benzoesäure nach 4.2 K Bestrahlung den extremen  $\sigma(U)$  Anstieg, der in den IETS Spektren, d.h. der Ableitung von  $\sigma(U)$  nach der Spannung, den stark anwachsenden Untergrund verursacht (Kap.4.7). Alle übrigen Dotierungen weisen sich nach 4.2 K Bestrahlung durch geringe Änderungen von  $\sigma(U)$  aus. In der Beantwortung der Frage nach der Ursache für diese Unterschiede scheiden alle präparative und bestrahlungstechnische Unterschiede aus. Viel näher liegt es, die nur in Benzoesäure und Sorbinsäure vorhandenen C=C Doppelbindungen mit ihnen in Verbindung zu bringen.

Einen näheren Vergleich können hier die an die dynamischen Leitfähigkeiten angepaßten Barrierenmodelle für eine representative Auswahl bestrahlter Proben liefern (Bild 5.8 bis 5.12).

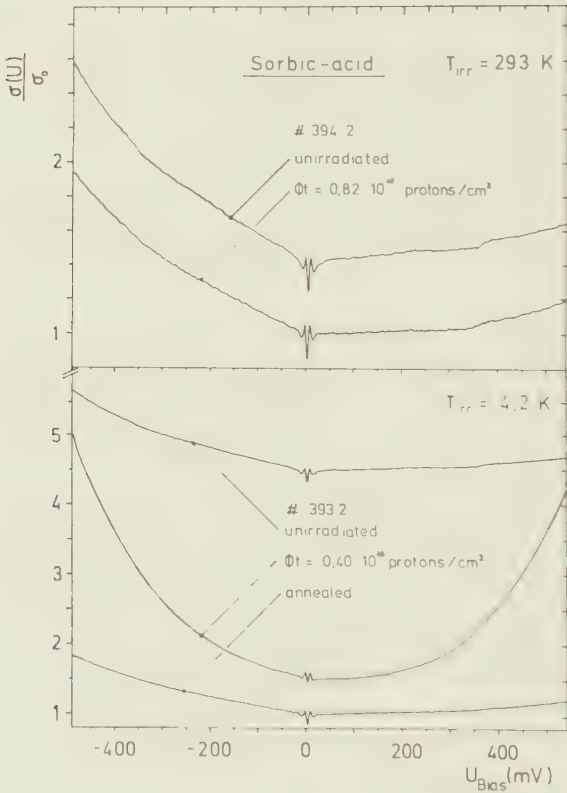
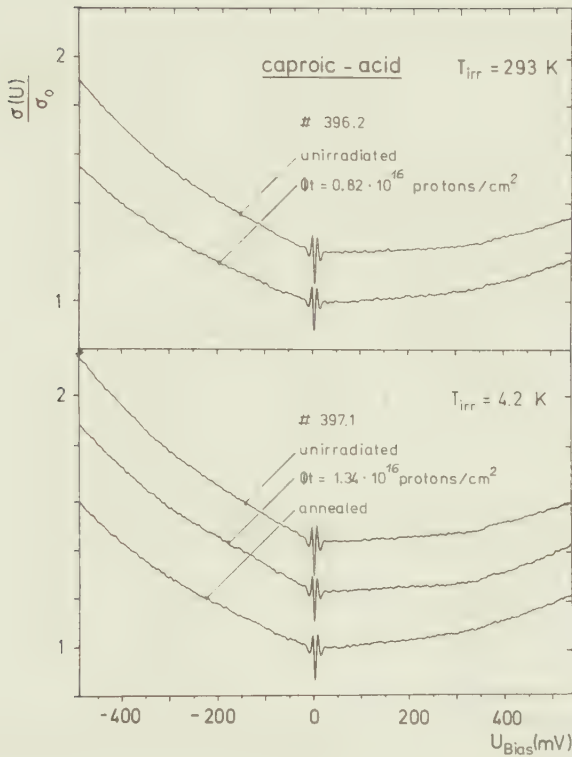


Bild 5.7: Dynamische Leitfähigkeit  $\sigma(U)$  mit Sorbinsäure dotierter Kontakte normiert auf  $\sigma_0(U=30\text{mV})$  vor und nach 4.2 K bzw. 293 K Protonenbestrahlung, sowie nach Erholung. Der Übersicht halber sind die Kurven jeweils um einen Offset gegeneinander verschoben.



**Bild 5.8:** Dynamische Leitfähigkeiten  $\sigma(U)$  mit Capronsäure dotierter Kontakte normiert auf  $\sigma_0(U=30\text{mV})$  vor und nach 4.2 K bzw. 293 K Protonenbestrahlung, sowie nach Erholung. Der Übersicht halber sind die Kurven jeweils um einen Offset gegeneinander verschoben.

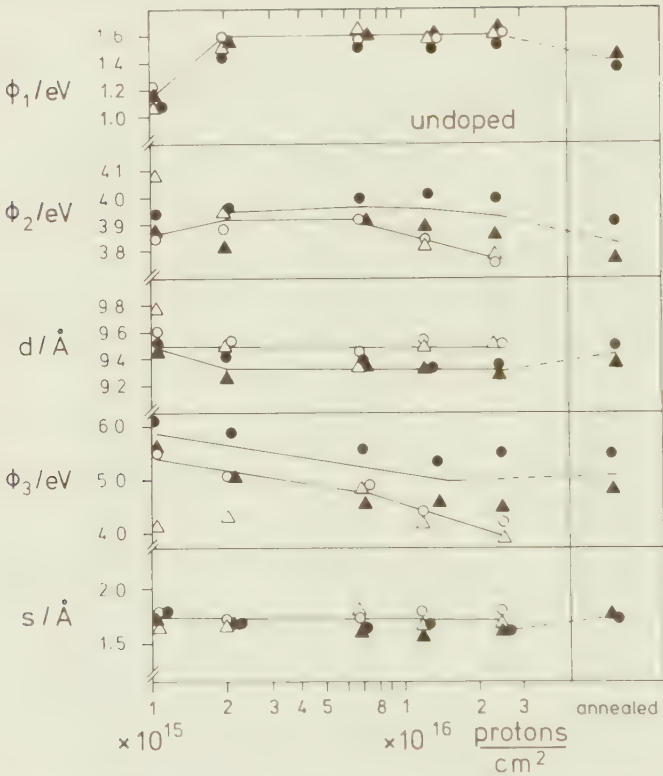


Bild 5.9: Angepaßte Barrierenparameter für undotierten Kontakte nach 4.2 K Bestrahlung (ausgefüllte Symbole) und 293 K Bestrahlung ( offene Symbole ).

Alle angepaßten Barrierenparameter geben den experimentellen Strom- Spannungsverlauf mit einem mittleren relativen Fehler von typischerweise 3 % wieder. Sowohl für 4.2 K Bestrahlung (ausgefüllte Symbole ), als auch für 293 K Bestrahlung ( offene Symbole ) zeigen jeweils mehrere Tunnelkontakte gleicher Dotierung dasselbe Verhalten und stützen folgende Systematik :

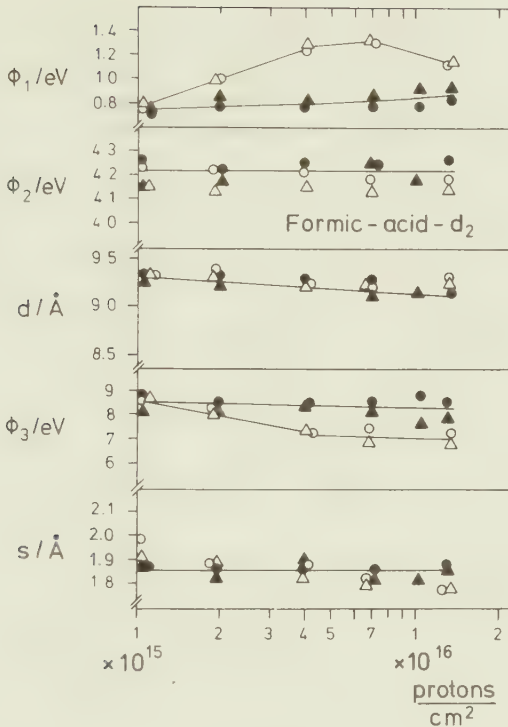


Bild 5.10: Angepaßte Barrierenparameter für mit Ameisensäure dotierte Kontakte nach 4.2 K Bestrahlung (ausgefüllte Symbole) und 293 K Bestrahlung ( offene Symbole ).

- Die angepaßten Barrierenparameter von bei 4.2 K bestrahlten Tunnelkontakten entsprechen nach Erholung immer denen der Bestrahlung bei 293 K . Das bedeutet, daß der Endzustand bei 293K von der organischen Dotierungsmonolage und von der Oxidbarriere nach Ionenbestrahlung unabhängig von der Bestrahlungstemperatur ist. Alle Effekte etwaiger Cryoprotection und Stabilisation von Fragmenten bei tiefen Temperaturen gehen bei einmaliger Erwärmung auf 293 K verloren, wie es die IETS Spektren in Kap.6 bestätigen.

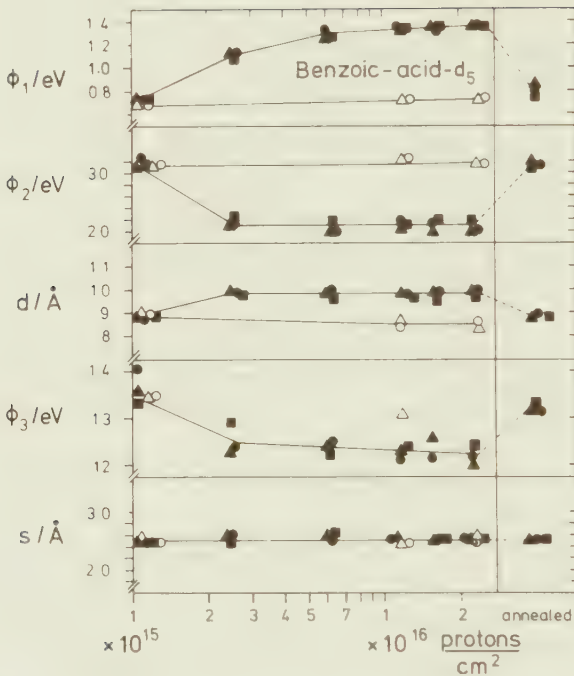


Bild 5.11: Angepaßte Barrierenparameter für mit Benzoesäure dotierte Kontakte nach 4.2 K Bestrahlung (ausgefüllte Symbole) und 293 K Bestrahlung ( offene Symbole ).

- Die einzige signifikante Änderung in der Tunnelbarriere undotierter Kontakte besteht in einem 40 % igen Anwachsen von  $\phi_1$  nach Kalt- und Warmbestrahlung und einem schwachen Abfall von  $\phi_3$ . Im Sinne von Dragoset / Dra82/, der die Asymmetrie der dynamischen Leitfähigkeit undotierter Kontakte ausschließlich auf die Hydroxylgruppen des Al-Oxides zurückführt, kann diese Beobachtung dahingehend gedeutet werden, daß Ionenbestrahlung diese Hydroxylgruppen zerstört oder über den Bereich der gesamten Barriere vermischt. Ein Anwachsen von  $\phi_1$  auf Seiten

der Al - Elektrode und ein Abfall von  $\Phi_3$  auf Seiten der Pb - Gegenelektrode sind die Folge.

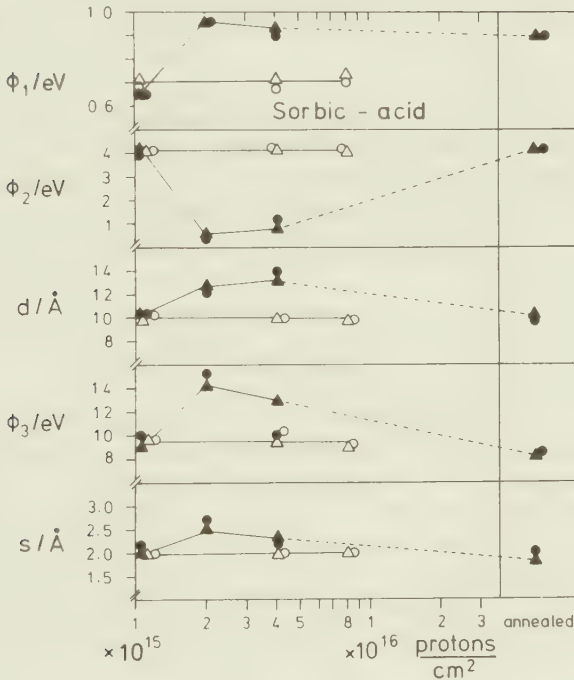


Bild 5.12: Angepaßte Barrierenparameter für mit Sorbinsäure dotierte Kontakte nach 4.2 K Bestrahlung (ausgefüllte Symbole) und 293 K Bestrahlung (offene Symbole).

- Capronsäure und Ameisensäure verhalten sich bezüglich ihrer Barrierenparameter nach Bestrahlung gleich.  $\Phi_3$ ,  $d$  und  $s$  sind konstant oder nehmen nur geringfügig ab. Nach Warmbestrahlung steigt  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  sinkt, während Kaltbestrahlung diese beiden Potentiale kaum verändert. Die Entwicklung bei Benzoesäure und Sorbinsäure, die sich durch einen starken Untergrund in den IETS Spektren auszeichnen, ist genau entgegengesetzt. Nach 4.2 K

Bestrahlung steigt  $\phi_1$  und  $d$ ,  $\phi_2$  sinkt, während Warmbestrahlung die Barriere kaum verändert.

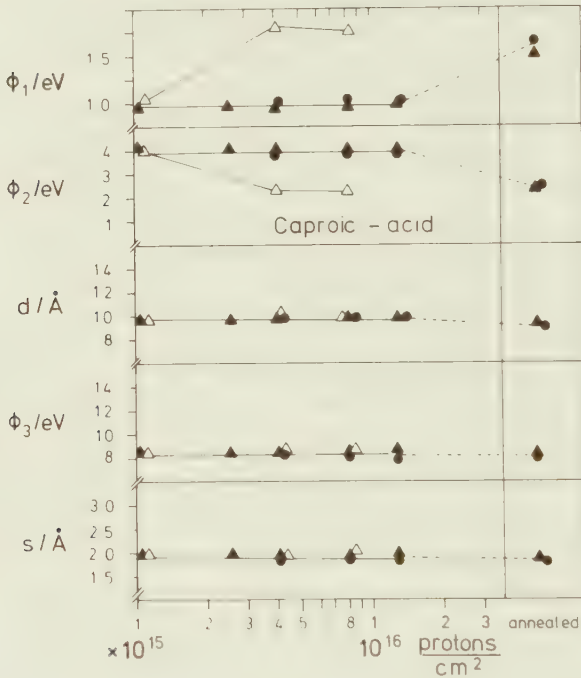


Bild 5.13: Angepaßte Barrierenparameter für mit Capronsäure dotierte Kontakte nach 4.2 K Bestrahlung (ausgefüllte Symbole) und 293 K Bestrahlung ( offene Symbole ).

Diese Barrierenmodifikation geht soweit, daß der trapezformige Anteil der Barriere seine Asymmetrie fast völlig verliert und zu einem Rechteck wird. Zusammen mit einer Verbreiterung der Tunnelbarriere ist dies die Ursache des starken parabelförmigen Anstiegs der dyn. Leitfähigkeiten

In Analogie zu den Ergebnissen von Floyd /Flo78/, der Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakte mit unterschiedlichen Lösungskonzentrationen von

Phenol dotierte und an ein 5 Parameter Barrierenmodell anpaßte, wurde man die Barrierenveränderungen in Benzoesäure und Sorbinsäure nach 4.2 K Bestrahlung als Konzentrationsabnahme der organischen Monolage interpretieren. Gegen eine solche Erklärung sprechen jedoch drei Argumente:

1. Die Barrierenveränderungen heilen nach Anlassen auf 293 K aus, während die IETS Intensitäten nicht in gleichem Maße ausheilen.
2. 293 K Bestrahlungen führen zwar zu Intensitätsabnahme im IETS Spektrum, nicht aber zu den genannten Barrierenveränderungen.
3. Ein ausschließliches "Konzentrations" - Argument sollte für verschiedene Dotierungen dann zu gleichen Ergebnissen führen, was aber nicht der Fall ist.

Die von der Art der organischen Dotierung abhängigen Effekte weisen dagegen auf durch Bestrahlung erzeugte dotierungstypische Molekülfragmente hin, die je nach ihrer Ladungsverteilung und Lokalisation im Bereich der Barriere diese verändern und in der Regel symmetrischer gestalten. Signifikant ist der Unterschied in der Variation der Barriere von Carboxylsäuren mit C=C Doppelbindungen einerseits ( Benzoesäure, Sorbinsäure ) und von Carboxylsäuren mit ausschließlich C-C Einfachbindungen andererseits ( Ameisensäure und Capronsäure ). Auf jeden Fall kann man ausschließen, daß die starke Variation des Untergrundes in manchen IETS - Spektren durch Strahlenschaden innerhalb der  $Al_2O_3$  Barriere verursacht ist.



## 6.0. IETS nach Ionen Bestrahlung

Erste Anwendungen von IETS zur Untersuchung des Strahlenschadens organischer Monolagen gehen auf Simonsen zurück. Seine Protonenbestrahlungen bei  $T \approx 200$  bis  $270$  K /Sim74.1/ an aromatischen Ringverbindungen im Rahmen seiner Doktorarbeit blieben zwar unveröffentlicht, zeigen aber einen vielversprechenden Ansatz, IETS für Untersuchungen des Strahlenschadens an Monolagen organischer Adsorbate zu nutzen. Die ersten Elektronenbestrahlungen /Han75/Par76/ /Hal77/Par82/ und UV- Bestrahlungen /Col76/Cla80/Col82/ wurden in den Arbeitsgruppen von P.K. Hansma und R.V. Coleman durchgeführt. Ihre Experimente stellen Raumtemperaturbestrahlungen dar, oder machten zumindest ein Aufwärmen der Probe auf  $293$  K für den Transfer des Tunnelkontaktes in den Helium Kryostaten zur Messung der IETS Spektren nötig. Sie enthalten Wirkungsquerschnitte für den Strahlenschaden in verschiedenen aliphatischen und aromatischen Verbindungen nach Elektronenbestrahlung und vergleichen die Stabilität der einzelnen Bindungstypen in den untersuchten Molekülen. Diese Untersuchungen wurden von Krocker /Kro82/ erstmalig auf insitu  $4.2$  K Elektronenbestrahlung und IETS Messung ausgedehnt. In Fortsetzung dieser Entwicklung erfolgten die ersten Tieftemperatur Ionenbestrahlungen und insitu IETS Messungen am Erlangerer Tandem Van de Graaff Beschleuniger /Roe80/Beh84/. Durch den direkten Vergleich der IETS- Spektren nach  $4.2$  K Protonen- und Sauerstoffbestrahlungen mit solchen nach  $293$  K Bestrahlung wird im folgenden Kapitel der Einfluß der Bestrahlungstemperatur auf den intramolekularen Strahlenschaden als Funktion der Dotierung diskutiert .

### 6.1 Undotierte Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakte

#### Ergebnisse:

Protonenbestrahlungen bei  $4.2$  K und  $293$  K von undotierten Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakten ändern deren IETS Spektren nur geringfügig.

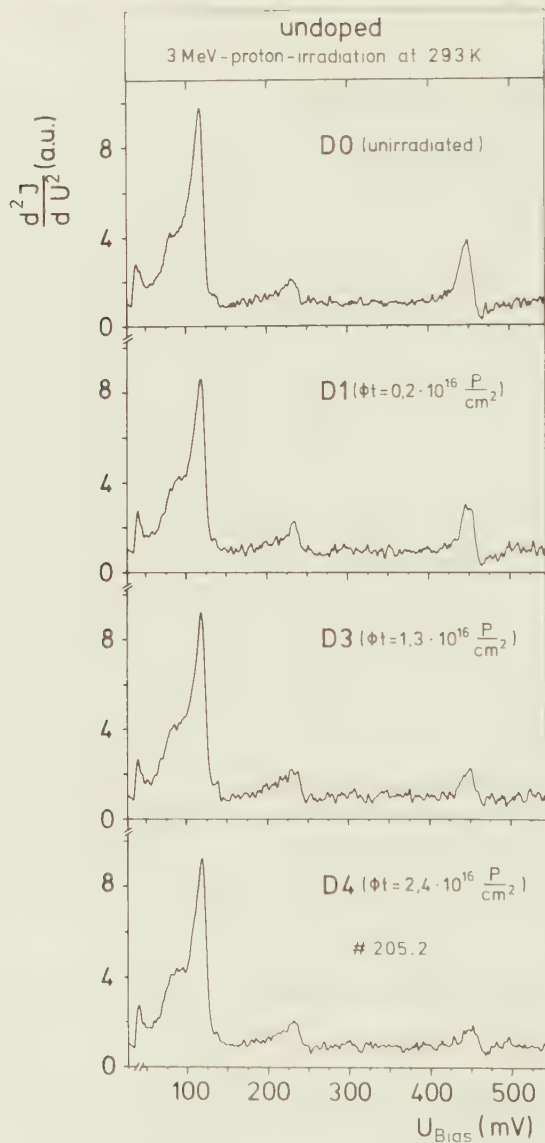


Bild 6.1: IETS Spektrum undotierter Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Kontakte nach 293 K. Protonenbestrahlung. (\*)

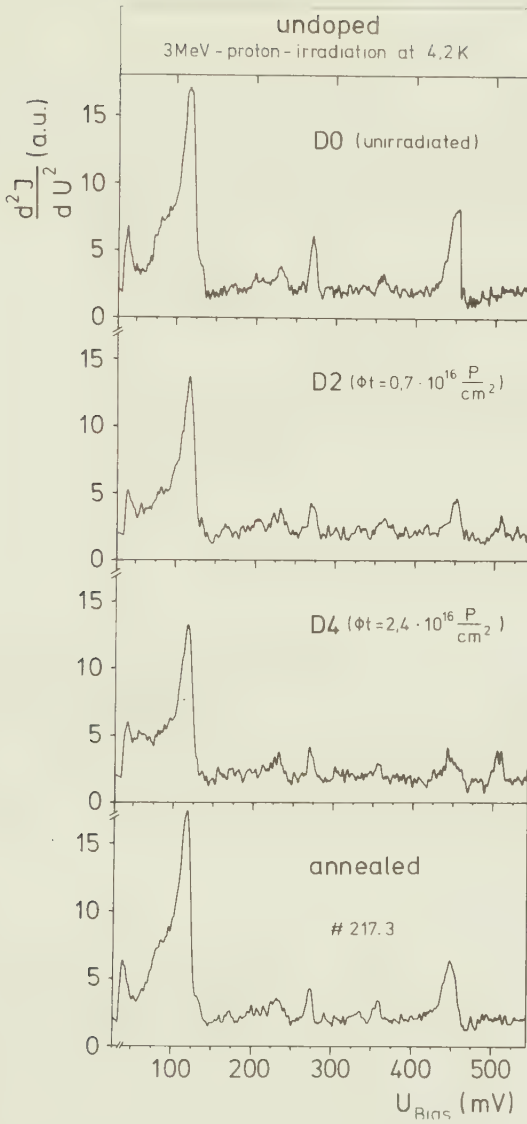


Bild 6.2: IETS Spektrum undotierter Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Kontakte nach 4.2 K Protonenbestrahlung. (\*)

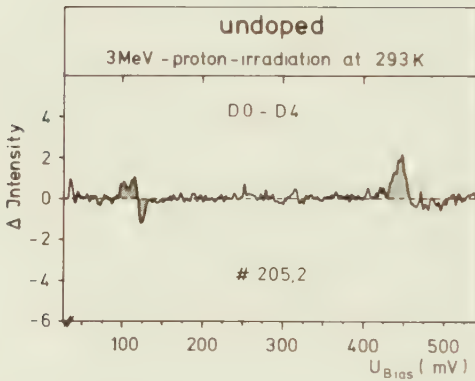


Bild 6.3: Differenzspektrum undotierter Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Kontakte nach 293 K Protonenbestrahlung. (\*)

Selbst bis zu den höchsten verwendeten Dosen von  $2.4 \cdot 10^{16}$  Protonen/cm<sup>2</sup> (diese Arbeit) [ oder  $4 \cdot 10^{14}$  Sauerstoffionen/cm<sup>2</sup> Adr81] bleiben die Junctions intakt. Im einzelnen wird im Falle von 293 K Bestrahlung ( Bild 6.1 u. 6.3 ) nur im Bereich des  $\nu(\text{OH})$  Peaks bei 448 meV und des  $\nu(\text{AlO})$  Peaks bei 117 meV eine Intensitätsabnahme bzw. Verbreiterung festgestellt. Alle übrigen in Kapitel 3.1 indizierten Intensitäten bleiben unverändert.

(\*)

Die in diesen und den folgenden Bildern immer in gleicher Weise verwendete Beschriftung bezeichnet mit " D 0 " ( = Dosis 0 ) IETS Spektren vor Bestrahlung und D1...D5 ( = Dosis 1 bis 5 ) Spektren nach Bestrahlung mit der jeweiligen Angabe der Ionendosis in Klammern. Mit "annealed" sind Spektren von 4.2 K Bestrahlung nach Erholung zu Raumtemperatur bezeichnet. In den Differenzspektren ( $\Delta$ Intensity) weisen die Dosis-Angaben auf die voneinander subtrahierten IETS- Spektren hin. Positive  $\Delta$ Intensitäten z.B. heben den Strahlenschaden einzelner Bindungen hervor (z.B. D0-D4) oder deuten das Ausheilverhalten neuer Tieftemperaturintensitäten an (z.B. D4 - annealed).

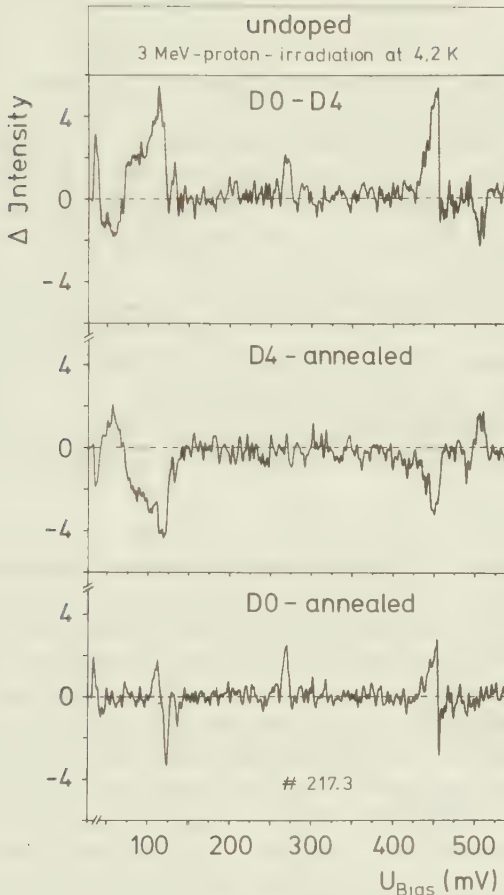


Bild 6.4: Differenzspektren undotierter Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Kontakte nach 4,2 K Protonenbestrahlung. (\*)

Unterschiedlich hierzu gestaltet sich der Fall der 4.2 K Bestrahlung ( Bild 6.2 u. 6.4 ).

- Die der Barriere zugeordnete  $\nu(AlO)$  Schwingung bei 117 meV wird stark reduziert, heilt aber nach Anlassen auf 293 K bis auf eine Peakverbreiterung wieder vollständig aus.

- Die geschädigten  $\nu(\text{OH})$  Streckschwingungen bei 448 meV heilen nur unvollständig aus.
- Im Ausgangsspektrum der unbestrahlten Probe (Dosis 0, Bild 6.2) findet man bei 272 meV einen Verunreinigungspeak der charakteristisch für eine  $\nu(\text{CD})$  Streckschwingung ist. Diese Verunreinigung verschwindet nach Bestrahlung und zeigt kein Erholungsverhalten.
- Die dem Aluminiumhydrid zugeordneten Moden behalten ihre Intensität bei.
- Bei ca. 510 meV entsteht eine neue Vibrationsmode, die nur bei tiefen Temperaturen stabilisiert werden kann.
- Das (Differenz)-Spektrum einer erhalten 4.2 K Bestrahlung entspricht in allen Details dem einer 293 K Bestrahlung.

### Diskussion :

Sowohl 4.2 K als auch 293 K Bestrahlung stützen die von Gauthier /Gau84/ postulierte Peakindizierung ( Kap.3.1). Auf Grund ihres unterschiedlichen Bestrahlungsverhaltens müssen die Moden bei 117 meV und 230 meV unterschiedlichen Bindungstypen zugeordnet werden. Die Annahme, der 230 meV Peak sei eine Oberschwingung der  $\nu(\text{AlO})$  Mode bei 117 meV /Bow77/, kann nicht aufrechterhalten werden, denn die bei 4.2 K Bestrahlung beobachtete Intensitätsabnahme bei 117 meV mußte dann auch mit sichtbaren Änderungen des 230 meV Peaks verknüpft sein, was nicht der Fall ist. Ein ähnlicher Analogieschluß schließt die Zuordnung der 80 meV Mode zu einer  $\delta(\text{OH})$  Oberflächen-Biege- Schwingung der Hydroxylgruppen in der Barriere aus. Diese sollte dann nämlich nach 293 K Bestrahlung in gleicher Weise wie der  $\nu(\text{OH})$  Peak bei 448 meV reduziert werden, wenn man von Umorientierungen der OH- Gruppe absieht. Das heißt, Ionenbestrahlung hat unabhängig von der Bestrahlungstemperatur keinen Einfluß auf das Aluminiumhydrid in der Al -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Zwischenschicht.

Nur hinsichtlich des Bestrahlungsverhaltens von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barriere und der Hydroxylgruppen muß die Bestrahlungstemperatur berücksichtigt werden. Für beide Moden beobachtet man ein Einfrieren des Strahlenschadens nach 4.2 K Bestrahlung, der nach Anlassen auf 293 K bei  $\nu(\text{AlO})$  praktisch vollständig ausheilt, während sich die

Hydroxylgruppen nicht ganz erholen. Da aber letztere die Ursache der asymmetrischen Tunnelbarriere ( $\Phi_1 < \Phi_2 < \Phi_3$ ) sind, führt eine Abnahme der Anzahl der OH -Gruppen zu dem beobachteten Anstieg von  $\Phi_1$  für beide Bestrahlungstemperaturen. Defekte in den Bindungsverhältnissen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  äußern sich dagegen ausschließlich im Vibrationsspektrum und haben keinen Einfluss auf die Symmetrie der Barriere.

Die  $\nu(\text{CD})$  Verunreinigung bei 272 meV ( Bild 6.2 ) ist aus der Geschichte der damaligen Strahlzeitvorbereitung zu verstehen, und hat ihre Ursache in der Präparation von Kontakten mit deuterierter Ameisensäure kurz vorher. Auf das oben diskutierte Bestrahlungsverhalten von undotierten Kontakten hat diese Verunreinigung keinen Einfluß.

Interessant ist die neue Intensität, die sich nach 4.2 K Bestrahlung bei 510 meV abzeichnet und nur bei tiefen Temperaturen stabilisiert werden kann. Sie wurde auch bei einzelnen dotierten Tunnelkontakten beobachtet. Eine Identifizierung ist jedoch schwierig, da derart hochenergetische Moden in der Molekülspektroskopie sehr ungewöhnlich sind. Für eine Beteiligung an dieser Mode kommen nur Al, Pb, O und H in Frage. Wasserstoff ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Bindungspartner auf Grund seiner kleinen Masse und den damit verbundenen hohen Schwingungsenergien seiner Streckschwingungen. Spekulativ bleibt die Wahl von Sauerstoff als dem zweiten Bindungspartner, da zum einen  $\nu(\text{OH})$  Moden bereits energetisch hoch bei 450 meV liegen und da zum anderen der nur nach 4.2 K Bestrahlung im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtete Strahlenschaden neue Bindungsverhältnisse, insbesondere des Sauerstoffs, möglich macht.

Allgemein erweist sich die klassische Kombination des Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pb Tunnelkontaktes als ein für Bestrahlungsexperimente äußerst stabiles System. Die erläuterten bestrahlungsinduzierten Änderungen im IETS Spektrum, besonders die der  $\nu(\text{AlO})$  Mode nach Tieftemperaturbestrahlung, können nun von den Effekten in dotierten Tunnelkontakten getrennt werden.



### 6.1 Ameisensäure, $\text{HCOOH}$ und $\text{DCOOD}$

Mit der wachsenden Anzahl von Vibrationsmoden und deren unterschiedlichen Intensitätszu- bzw. abnahmen nach den einzelnen 4.2 und 293 K Bestrahlungsexperimenten besteht die Gefahr, daß man die eigentlich wichtigen Ergebnisse aus den Augen verliert. Im folgenden werden deshalb die Ergebnisse in Form von kurzen Arbeitshypothesen vorausgeschickt, um sie gleich im Anschluß daran an Hand des Intensitätsverlaufes, der für diese Hypothes maßgeblichen Vibrationsmoden, zu verifizieren.

>> Der Strahlenschaden in den CH (bzw. CD ) Bindungen ist drei bis vierfach größer als der in CO-Bindungen der Carboxylgruppe. <<

>> Noch während der 293 K Bestrahlung heilen wesentliche Teile des Strahlenschadens aus, welche nach 4.2 K Bestrahlung stabilisiert werden. <<

Alle CH ( bzw. CD ) Vibrationsmoden verlieren sowohl nach 4.2 K als auch nach 293 K Bestrahlung in mit  $\text{HCOOH}$  und  $\text{DCOOD}$  dotierten Kontakten gleichermaßen bis zu 80 % ihrer Intensität, während die  $\nu_s(\text{OCO})$  und  $\nu_a(\text{OCO})$  Moden, deren Intensität in  $\text{DCOOD}$  Junctions besonders gut ohne Überlapp mit CH Moden verfolgt werden kann, kaum an Intensität verlieren (Bild 6.5 - 6.8 ).

Definiert man einen Wirkungsquerschnitt  $\epsilon$  für den Strahlenschaden in Form eines Exponentialgesetzes:

$$A(\Phi t) = A(\Phi t=0) \exp [ - \epsilon \Phi t ] , \quad (\text{Glg.:6.1})$$

wobei A die Intensität ( Peakfläche ) einer Vibrationsmode in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis  $\Phi t$  [ Ionen /  $\text{cm}^2$  ] beschreibt, dann erlaubt dies eine grobe quantitative Beschreibung des Strahlenschadens für diejenigen Vibrationsmoden , die frei von Überlapp mit Nachbarschwingungen sind und welche eine genügend hohe Ausgangsintensität vor Bestrahlung haben.

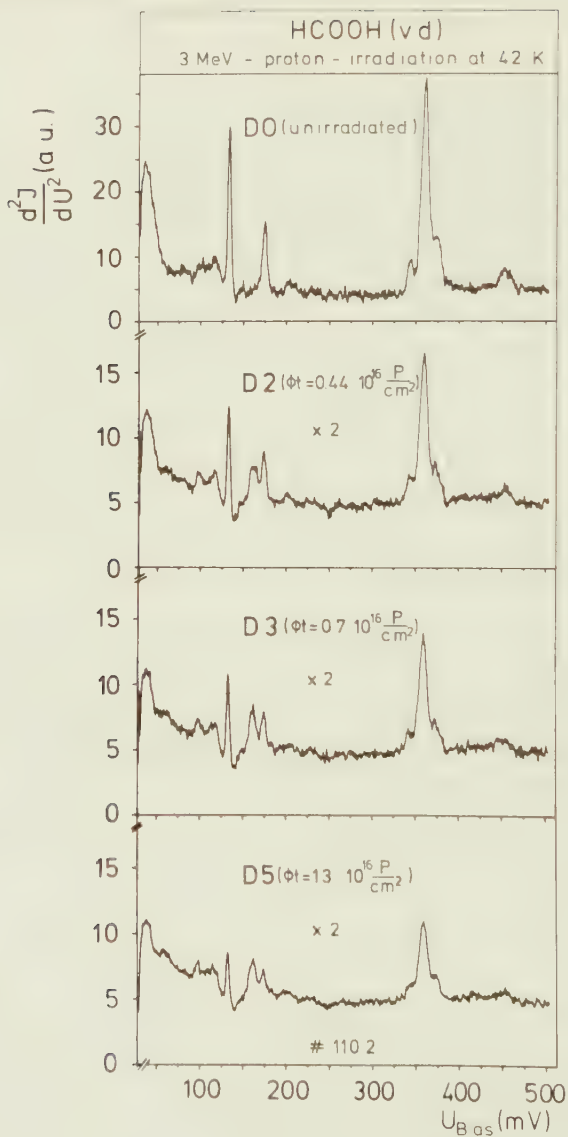
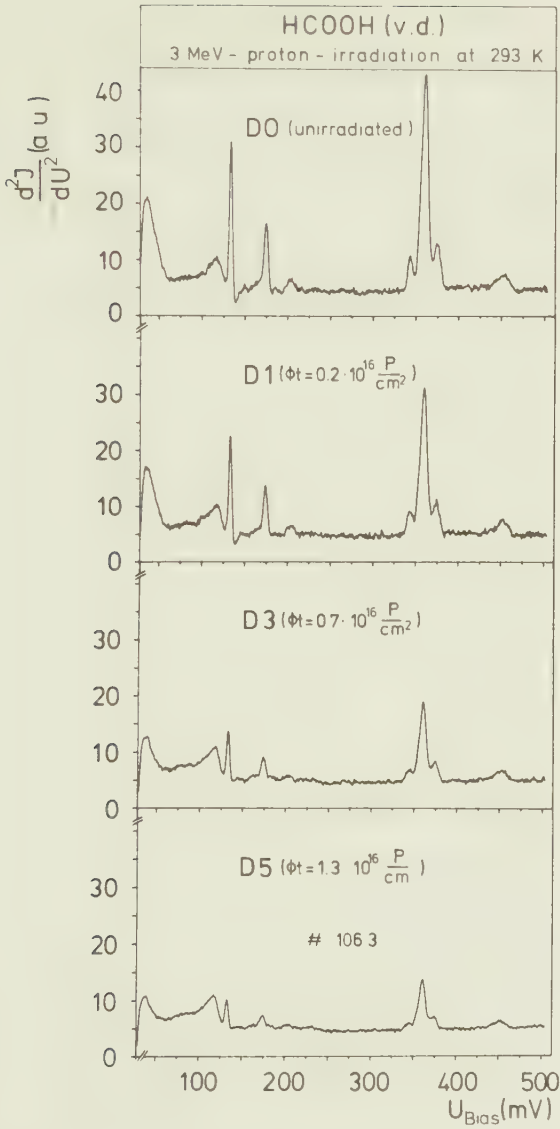


Bild 6.5: IETS Spektren von mit HCOOH dotierten Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakten nach 4.2 K Protonenbestrahlung.



**Bild 6.6:** IETS Spektren von mit HCOOH dotierten Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakten nach 293 K Protonenbestrahlung.

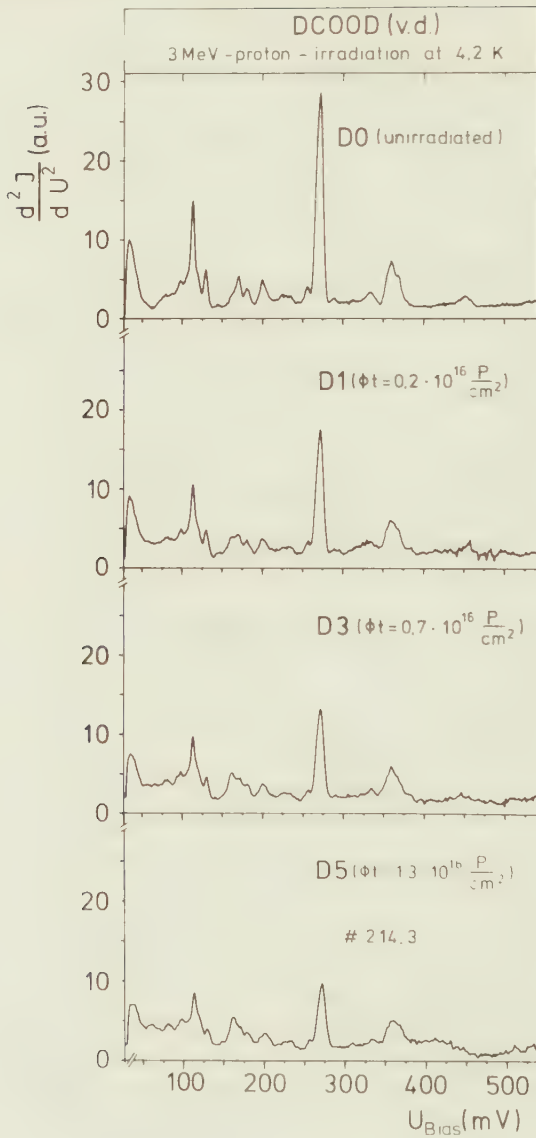


Bild 6.7: IETS Spektren von mit DC00D dotierten Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakten nach 4.2 K Protonenbestrahlung.

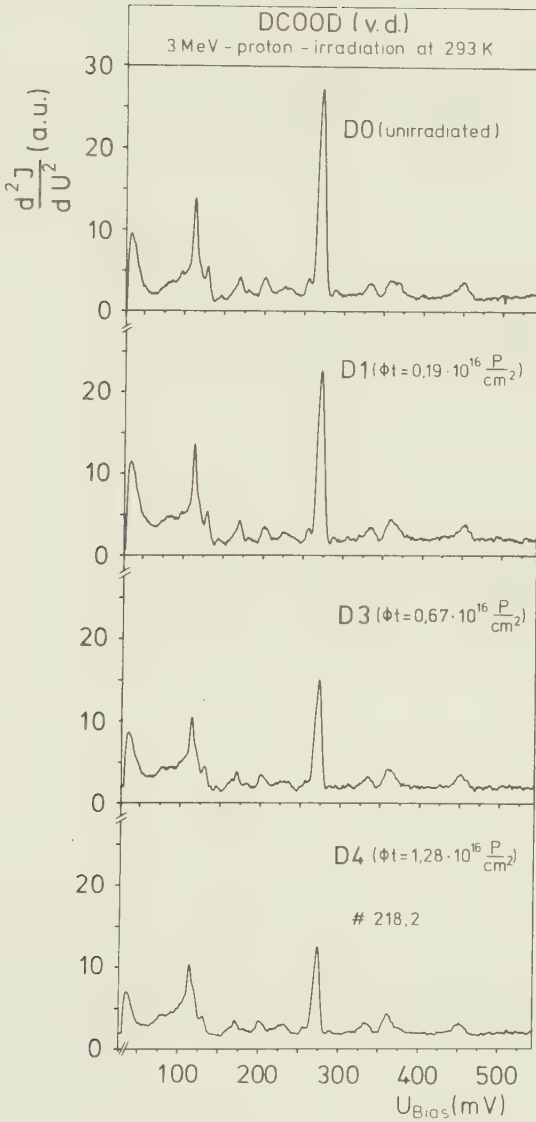


Bild 6.8: IETS Spektren von mit DCOOD dotierten Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakten nach 293 K Protonenbestrahlung.

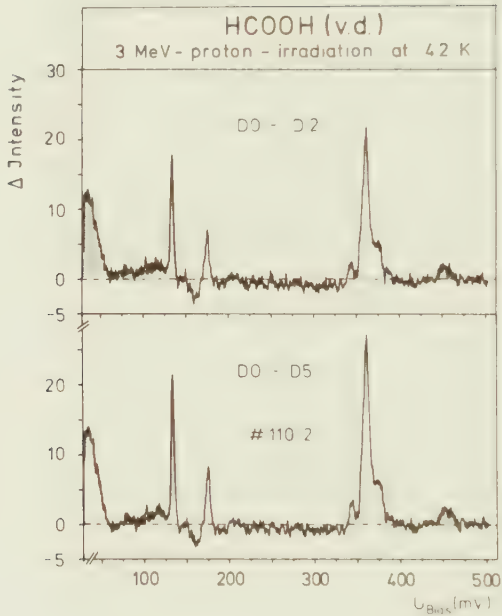


Bild 6.9: Differenzspektren von mit HCOOH dotierten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakten nach 4.2 K Protonenbestrahlung.

| Bestr. Temp. | Dotierung bzw. Schwingungsmode |                  |                     |                     |                     |
|--------------|--------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|              | HCOOH                          | DCOOD            | DCOOD               | DCOOD               | HCOOH               |
|              | $\nu(\text{CH})$               | $\nu(\text{CD})$ | $\nu_s(\text{OCO})$ | $\nu_a(\text{OCO})$ | $\gamma(\text{CH})$ |
| 293 K        | 11.2                           | 7.4              | 2.1                 | 2.5                 | 10                  |
| 4.2 K        | 10.2                           | 8.4              | /                   | 2.8                 | 10                  |

Tabelle 6.1: Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  in  $10^{-17} \text{ cm}^2/\text{Proton}$  zum Vergleich des Strahlenschadens in CH und CO Bindungen in Ameisensäure

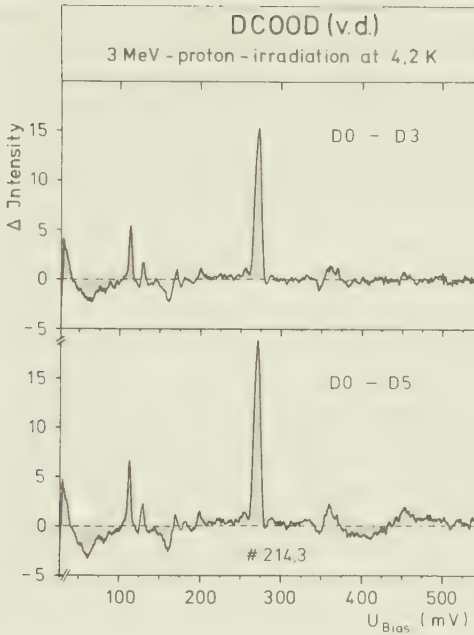


Bild 6.10: Differenzspektren von mit DCOOD dotierten Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakten nach 4.2 K Protonenbestrahlung.

Obwohl die Intensitätsbestimmung und damit auch die Wirkungsquerschnitte empfindlich von der Wahl des Untergrundes abhängen ( $\Delta\epsilon/\epsilon \leq 30\%$ ), ist der Strahlenschaden in der CH ( bzw. CD) Bindung deutlich größer, als in den  $\nu(\text{OCO})$  Moden. Er ist im Rahmen des Fehlers ebenfalls unabhängig von der Bestrahlungstemperatur.

Alternativ könnten Intensitätsabnahmen von IETS Vibrationsmoden auch durch eine Umorientierung der chemischen Bindungen erklärt werden. Beispielsweise bei einem Flachlegen des ganzen Moleküls in

der Zwischenschicht wurde man dann auf Grund der Orientierungsauswahlregel (Kap.2.3) die Reduktion einzelner Vibrationen zugunsten des Anwachsens anderer Moden erwarten. Im vorliegenden Fall des Formiations sollte also die  $\nu(\text{CH})$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$  Mode gleichermaßen deutlich an Intensität verlieren, während die  $\gamma(\text{CH})$  Mode hinzu gewinnt. Dies ist jedoch nicht der Fall.

- >> Nach 4.2 K Bestrahlung werden Molekülschwingungen neu entstandener Molekülfragmente beobachtet, die nur bei tiefen Temperaturen erzeugt, stabilisiert und spektroskopiert werden können.<<

Nach Raumtemperaturbestrahlung werden weder in  $\text{HCOOH}$  noch in  $\text{DCOOD}$  Junctions neue Intensitäten gemessen. Ausschließlich nach 4.2 K Bestrahlung heben sich deutlich neue Vibrationsmoden bei 158 meV (  $\text{HCOOH}$  und  $\text{DCOOD}$  ), bei ca. 61 meV (  $\text{HCOOH}$  ) als auch bei 80 und 61 meV (  $\text{DCOOD}$  ) ab. Obwohl die Kontakte der 4.2 K Bestrahlung den Temperaturzyklus zur 293 K Erholung nicht schadlos überstanden haben und damit auch die Erholungsspektren verloren gingen, erkennt man aus den Erholungsmessungen von Rösner /Roe80/, daß alle neu entstandenen Intensitäten bei einmaligem Anlassen auf Raumtemperatur wieder verschwinden.

- >> Die neue 158 meV Mode ist eine Sauerstoff-Kohlenstoff Schwingung.<<

Im wesentlichen zur Identifizierung dieser neuen Schwingung wurde das  $\text{HCOOH}$  Bestrahlungsexperiment mit zweifach deuterierter Ameisensäure wiederholt. Bei genau der gleichen Energie wird hier ebenfalls eine neue Vibrationsmode von gleicher Intensität nach identischen Bestrahlungsbedingungen nachgewiesen (Bild 6.7 u 6.9). Das heißt, die Ursache in einer CH oder OH Schwingung zu suchen, ist eindeutig abzulehnen. Da die Antwort in jedem Falle in der Dotierung zu suchen ist, muß die Frage gestellt werden, was übrig bleibt, wenn das Formiat ( $\text{HCOO}^-$ ) in seiner CH-Bindung derart stark geschädigt wird (1.Hypothese). Vielleicht eine neue  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$  Mode,

die auf Grund der fehlenden Bindung zum H-Atom und der damit kleineren Rückstellkräfte bei geringerer Energie wieder auftaucht ? Denkbar wäre dann ein Zusammenhang mit dem relativen Anwachsen der  $\delta(\text{OCO})$  Deformationsschwingung in  $\text{HCOOH}$  und  $\text{DCOOD}$  Junctions, obwohl hier nur unsichere Aussagen wegen der Änderung des "intrinsischen" Untergrundes (Kap.6.1) gemacht werden können. Die übrigen neuen Intensitäten bei noch niederen Energien können nur spekulativ  $\delta(\text{Al-OH})$  bzw.  $\delta(\text{Al-OD})$  Schwingungen zugeordnet werden, die man in diesem Energiebereich erwartet /Lie82/.

>> Es liegt keine Cryoprotection ( Kälteschutz ) vor <<

Nach den vorliegenden Ergebnissen muß man davon ausgehen, daß Ameisensäure unabhängig von der Bestrahlungstemperatur geschädigt wird. Weniger das Formiation wird bei tiefen Temperaturen stabilisiert, als einzelne durch Bestrahlung erzeugte Molekülfragmente, die bei Raumtemperatur nicht stabil sind. Die Wirkungsquerschnitte sind im Rahmen des Fehlers für beide Bestrahlungstemperaturen gleich.

6.3 Benzoesäure,  $C_6H_5COOH$  und  $C_6D_5COOH$

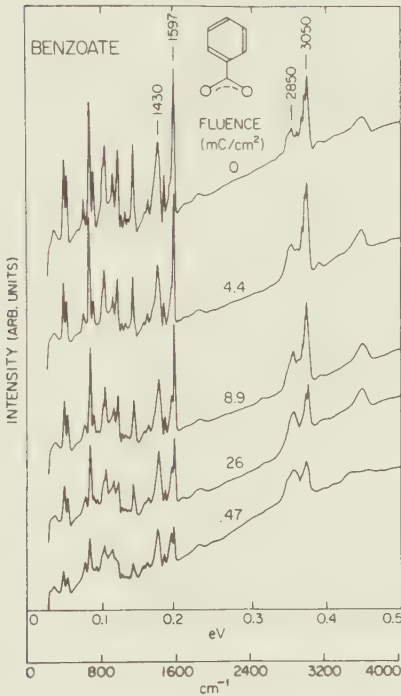
6.3.1 nach Protonenbestrahlung

>> Die nach 4.2 K neu entstandene intensive IETS Resonanz bei 350 meV in  $C_6H_5COOH$  muß als Überlapp zweier unterschiedlichen Kohlen-Wasserstoffbindungen verstanden werden <<

>> Diese neue Vibrationsmode ist auch noch bei 293 K teilweise stabil <<

Nicht übersehbar entsteht in mit  $C_6H_5COOH$  dotierten Tunnelkontakten bei 350 meV bei 4.2 K Bestrahlung auf der niederenergetischen Seite der  $\nu(CH)$  Schwingung eine neue starke Vibrationsmode (Bild 6.12), die nach Anlassen auf Raumtemperatur nur unvollkommen wieder verschwindet. Würde es sich rein um eine neue  $\nu(CH)$  Mode handeln, dann müßte sie bei Deuterierung vollständig zu niedrigeren Energien verschieben. Wie man aber aus Bild 6.14 deutlich erkennt, entstehen bei 4.2 K Bestrahlung von  $C_6D_5COOH$  sowohl bei der ursprünglichen Energie (350meV), als auch auf der niederenergetischen Seite des  $\nu(CD)$  Peaks bei 260 meV neue Vibrationsmoden. Dadurch wird klar, daß man es zum einen mit einem neuen  $\nu(CH)$  bzw.  $\nu(CD)$  Bindungstyp im Benzolring oder dessen Fragment zu tun hat, und daß zum anderen in ganz erheblichem Maße eine neue Schwingung angeregt wird, die von der Deuterierung unabhängig ist. An ihr sollte deshalb Wasserstoff nicht beteiligt sein. Auch in mit  $C_6D_5COOH$  dotierten Tunnelkontakten heilen diese beiden Effekte nicht vollkommen aus. Sie werden sogar nach Raumtemperaturbestrahlung sowohl in  $C_6H_5COOH$  als auch in  $C_6D_5COOH$  Kontakten beobachtet (Bild 6.13 u. 6.15). Eine ganz ähnlich Beobachtung machen Hall et al. /Hal77/ nach 30 keV Elektronenbestrahlung von Benzoesäure- Junctions. Ihre Ergebnisse sind in Bild 6.11 wiedergegeben. Zum Vergleich wurden die Spektren dort nicht wie in dieser Arbeit untergrundbereinigt, sondern in der peakfreien Zone zwischen 235 und 270 meV auf gleiche mittlere Steigung normiert, um geänderte Tunnelkontaktwiderstände zu berücksichtigen. Die Autoren beobachten auch dort bei ca 353 meV eine bei Bestrahlung schwach

zunehmende Mode, die als CH- Verunreinigungs Schwingung klassifiziert wird.



**Bild 6.11:** IETS Spektren von mit  $C_6H_5COOH$  dotierten  $Al-Al_2O_3-Pb$  Tunnelkontakten nach 30 KeV Elektronenbestrahlung /Hal77/. Zum Vergleich wurden die Spektren nicht wie in der vorliegenden Arbeit untergrundbereinigt, sondern in der peakfreien Zone zwischen 235 und 270 meV auf gleiche mittlere Steigung normiert.

Eine versuchsweise Interpretation der neuen 350 meV Mode, als eine für Carboxylsäuren typische  $\nu(OH)$  Schwingung /Hed71/Pou75/CAC-1/CAC-11/, setzt wieder die Beteiligung von Wasserstoff voraus, der gegebenenfalls den Hydroxylgruppen der Barriere entstammen konnte. Eine solche Deutung ist aber unwahrscheinlich, denn sie wäre typisch für Carboxylsäuren, kann jedoch schon für Ameisensäure nicht mehr aufrecht erhalten werden.

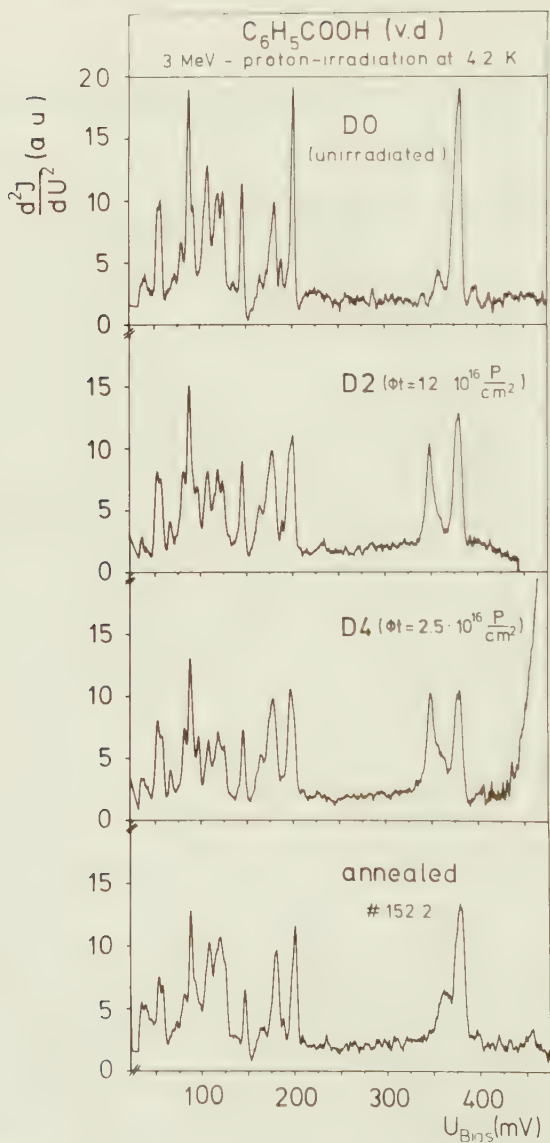
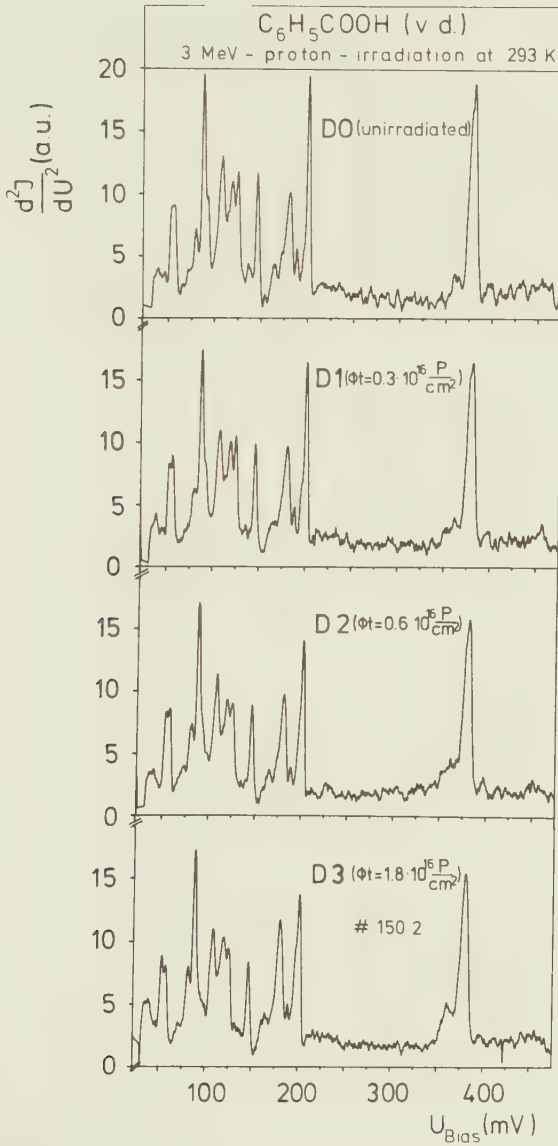


Bild 6.12: IETS Spektren von mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  dotierten  $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ -Pb Tunnelkontakten nach 4.2 K Protonenbestrahlung



**Bild 6.13:** IETS Spektren von mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  dotierten  $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Pb}$  Tunnelkontakten nach 293 K Protonenbestrahlung

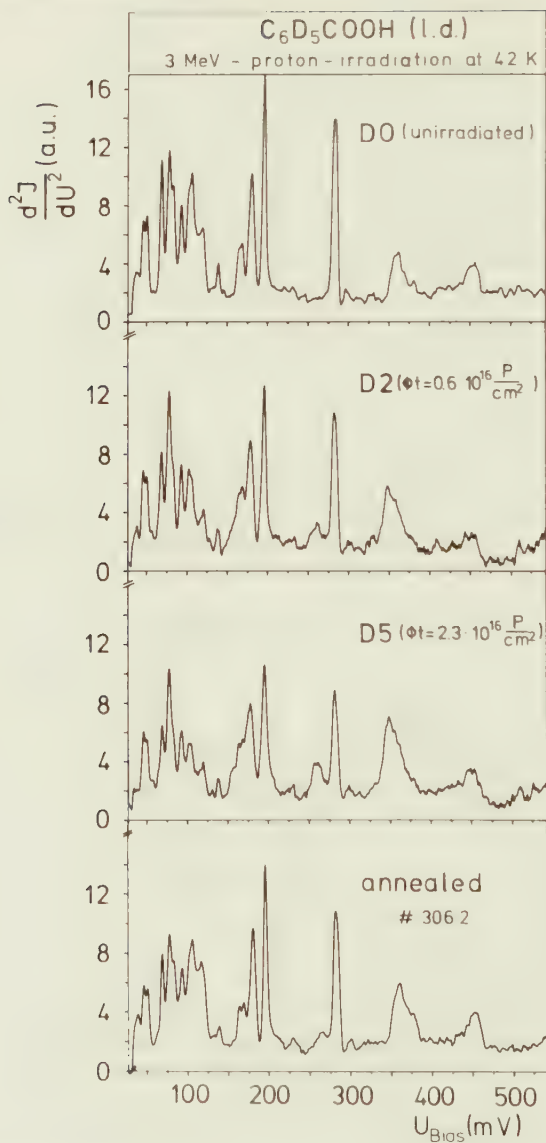


Bild 6.14: IETS Spektren von mit  $C_6D_5COOH$  dotierten  $Al-Al_2O_3-Pb$  Tunnelkontakten nach 4.2 K Protonenbestrahlung

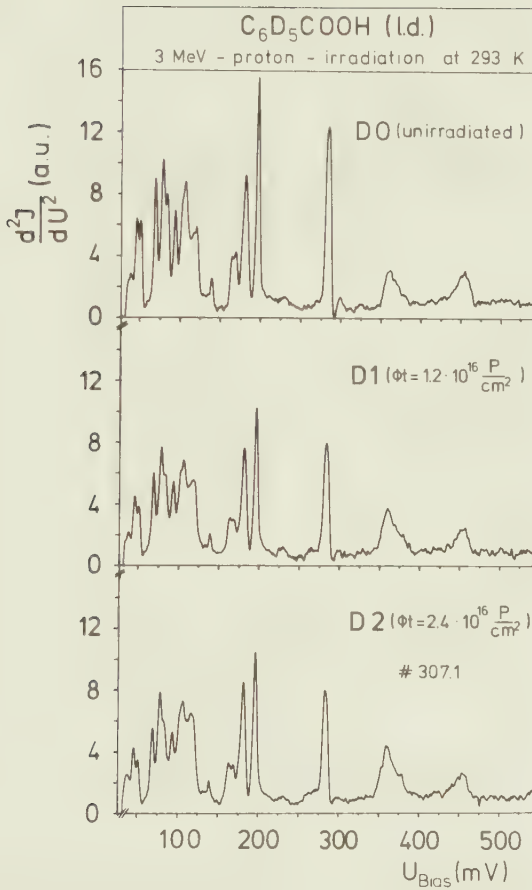


Bild 6.15: IETS Spektren von mit  $C_6D_5COOH$  dotierten  $Al-Al_2O_3-Pb$  Tunnelkontakten nach 293 K Protonenbestrahlung

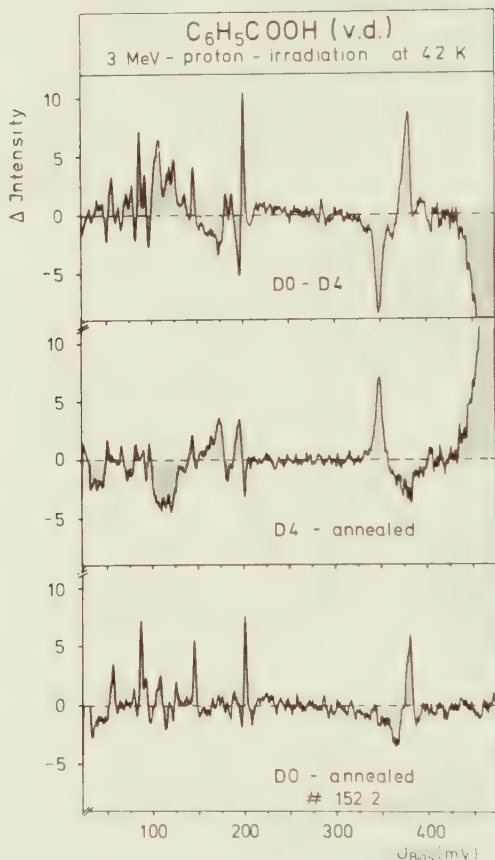


Bild 6.16: Differenzspektren von mit  $C_6H_5COOH$  dotierten  $Al-Al_2O_3-Pb$  Tunnelkontakten nach 4.2 K Protonenbestrahlung

Die Durchsicht aller in Betracht kommenden Gruppenfrequenzen führt in dem in Frage kommenden Energiebereich immer auf CH - Streckschwingungen zurück /z.B. CRC-11/, sodaß wahrscheinlich Fragmente des Benzolrings in Verbindung mit den Oberflächenhydroxylgruppen der Barriere die Ursache für die diskutierten neuen Intensitäten bei 350 meV sein müssen.

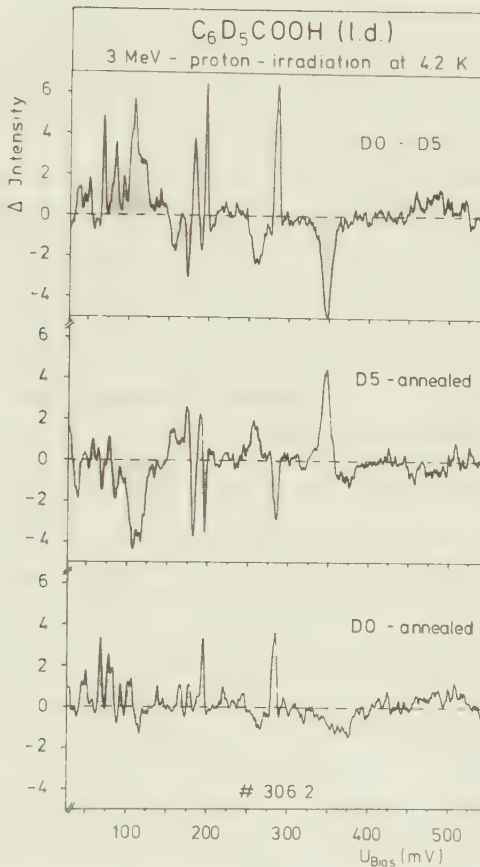


Bild 6.17: Differenzspektren von mit  $C_6D_5COOH$  dotierten  $Al-Al_2O_3$ -Pb Tunnelkontakten nach 4.2 K Protonenbestrahlung

>> Benzoesäure ist insgesamt strahlenresistenter als Ameisensäure.<<

Ein Vergleich der verwendeten höchsten Bestrahlungsdosen für Benzoesäure ( $\Phi_{t_{max}} = 2.5 \cdot 10^{16}$  Protonen/cm<sup>2</sup>) und für Ameisensäure

$\Phi_{t_{\max}} = 1.3 \cdot 10^{16}$  Protonen/cm<sup>2</sup> ) läßt sogar bei Vernachlässigung aller Details der Spektren sofort erkennen, daß Benzoesäure nach der höchsten Dosis noch nennenswerte Intensitäten in den IETS Spektren liefert, während Ameisensäure kaum mehr Intensitäten zu bieten hat (vergl. auch Tabelle 6.1 u. 6.2). Die Tendenz ist die gleiche, wie sie von Hall et al. /Hal77/ beobachtet wird, daß mit der Zunahme der Resonanzenergie der  $\pi$  Elektronen im Molekülverband /Chr71/ das Vermögen wächst, Anregungen durch die Projektile in nicht dissoziative Prozesse abzuleiten. Bemerkenswert ist diese Feststellung im Hinblick auf den astrophysikalischen Aspekt, wie er in Kap.1 erläutert wurde. Trotz ihrer offensichtlich hohen Strahlenresistenz tauchen organische Ringverbindungen nicht im interstellaren Raum auf!

Die Vorstellung, daß das bestrahlungsinduzierte Aufbrechen beispielsweise einer CC Bindung in einem kohlenwasserstoffkettenmolekül wieder zwei kettenförmige Fragmente als Ergebnis nach sich zieht, während das Aufbrechen einer Ringverbindung nicht zu einem Ring, sondern ebenfalls zu einem kettenförmigen Fragment führt, läßt unabhängig von der Strahlenresistenz einzelner Moleküle überwiegend kettenförmige Moleküle bzw. Fragmente im interstellaren Raum erwarten.

### >> Benzoesäure Junctions zeigen einen extremen Untergrundanstieg in den IETS Spektren nach 4.2 K Bestrahlung <<

Dieses Ergebnis wurde im Zusammenhang mit den angepaßten Tunnelbarrieren schon ausführlich diskutiert ( Kap.5.3.2) und auf Änderungen der Barrierensymmetrie zurückgeführt. Der Untergrundabzug bei diesen Spektren (kap.4.7) gestaltet sich entsprechend schwierig. Um für den Untergrundfit einen glatten Verlauf zu erzielen, wurden nach Möglichkeit nur Polynome 3. Ordnung angepaßt, was speziell für Spannungen  $U_{Bias} > 430$  meV zu erheblichen Abweichungen zwischen Fit und Spektrum führte ( Bild 6.12). In diesem Sinne ist der Anstieg für  $U_{Bias} > 430$  meV im IETS Spektrum Bild 6.12 und im Differenzspektrum Bild 6.16 als reiner Untergrundeffect zu

verstehen, der entsprechend dem Ausheilverhalten der dynamischen Leitfähigkeit (Kap.5.3.2) beim Anlassen auf Raumtemperatur wieder verschwindet.

>> Der Wirkungsquerschnitt für den 293 K Strahlenschaden ist für die einzelnen chemischen Bindungen unterschiedlich, und skaliert wie folgt :  $\sigma(\text{CH}) > \sigma(\text{CC}) > \sigma(\text{OCO})$  ,<<

Von Peakverbreiterungen und neuen Nachbarintensitäten nahezu unabhängig können wie für Ameisensäure die Flächen des  $\nu_s(\text{OCO})$ ,  $\nu(\text{CC})$  und  $\nu(\text{CD})$  Peaks in mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  dotierten Kontakten bei 179, 197 und 282 meV ausgewertet werden. Wie schon ein visueller Vergleich der Spektren in Bild 6.15 zeigt, behält der  $\nu_s(\text{OCO})$  Mode seine Intensität bei, während die  $\nu(\text{CD})$  Mode relativ stark abfällt. Die  $\nu(\text{CC})$  Schwingung wird fast ebenso stark reduziert. Die Berechnung des Wirkungsquerschnittes nach Gleichung 6.1 liefert die in Tabelle 6.2 zusammengestellten Werte.

| Vibrationsmode      | Energie / meV | $\sigma$ / ( $10^{-17}$ cm <sup>2</sup> /Proton ) |
|---------------------|---------------|---------------------------------------------------|
| $\nu(\text{CD})$    | 282           | 1.7                                               |
| $\nu(\text{CC})$    | 195           | 1.2                                               |
| $\nu_s(\text{OCO})$ | 179           | 0.5                                               |

Tabelle 6.2: Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  zum Vergleich des Strahlenschadens von CD, CO und CC Bindungen in Benzoessäure- $\text{d}_5$  nach 293 K Protonenbestrahlung.

Deutlich erweist sich die Carboxylgruppe als quasi strahlenresistent, während die CD-Schwingungen merklich geschädigt werden. Der Verlauf bei  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  ist ganz ähnlich , nur läßt sich hier die  $\nu(\text{CH})$  Schwingung von der neuen Intensität auf der niederenenergetischen Seite nicht zuverlässig genug trennen.

- >> Unabhängig von der Deuterierung führt 4.2 K Bestrahlung zu einer Verbreiterung der Vibrationsmoden der Carboxylgruppe und zur Stabilisierung neuer  $\nu_s(\text{OCO})$  Moden bei 4.2 K <<

Es liegt nahe, in der Unabhängigkeit vom Deuterierungsgrad für die Zunahme der IETS Intensitäten auf der niederenenergetischen Flanke der  $\nu_s(\text{OCO})$  Vibration ( 179 meV) einen Hinweis auf neue  $\nu(\text{OCO})$  Schwingungen zu sehen. Ähnlich wie bei Ameisensäure sind diese Intensitäten nur bei 4.2 K stabil und heilen nach Anlassen auf 293 K wieder aus. Zusammen mit einer Verbreiterung fast aller Peaks deuten sie auf eine bevorzugte Schädigung der  $\text{CO}$  Bindung zwischen Carboxylgruppe und  $\text{C}_6$  Ring hin, sowie auf eine vielfältige Änderung der chemischen Umgebung in der Dotierungsmonolage, wodurch einzelne Vibrationsenergien angehoben und andere abgesenkt werden.

- >> Der Strahlenschaden in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Barriere dominiert bei den 4 K Bestrahlungseffekten in Benzoesäure für  $U_{\text{Bias}} \leq 120$  meV <<

Die bereits aus Kap.6.1 her bekannte Schädigung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Barriere nach 4.2 K Bestrahlung hat unmittelbaren Einfluß auf die IETS Spektren von Benzoesäure nach Tieftemperaturbestrahlung. Wie für undotierte Tunnelkontakte beobachtet man unterhalb  $U_{\text{Bias}} > 120$  meV in mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  und  $\text{C}_6\text{D}_5\text{COOH}$  dotierten Junctions (Bild 6.16 u. 6.17) in einem breiten Energieintervall eine Intensitätsabnahme, die gleichermaßen bei Anlassen auf Raumtemperatur wieder ausheilt. Dieser von der Dotierung unabhängigen Änderung des "intrinsischen" Untergrundes sind die Bestrahlungseffekte von Benzoesäure überlagert. Letztere können deshalb nur schwer quantitativ beschrieben werden. Auch die Differenzspektren können nur einen ungefähren Eindruck von den vielfältigen Änderungen in diesem Energiebereich geben.

- >> Bestimmte Fragmente des Benzolrings werden durch 4.2 K Bestrahlung erzeugt und stabilisiert. Diese Fragmente sind nur bei tiefen Temperaturen stabil und heilen bei 293 K aus. <<

Am deutlichsten erkennbar entsteht in  $C_6H_5COOH$  Junctions (Bild 6.12) nach Tieftemperatur Bestrahlung bei 66 meV ein neuer Vibrationsmode. Die  $\alpha(CCC)$  Ringschwingung bei 77 meV gewinnt an Intensität. Nach Ausheilung sind beide neuen Intensitäten wieder völlig verschwunden. Auch treten sie nach 293 K Bestrahlung nicht auf. Bei der Fülle möglicher Molekülfragmente einerseits und der Vielzahl der in diesem Energiebereich beheimateten Gruppenfrequenzen andererseits, sind die beiden neuen Intensitäten nicht eindeutig zu identifizieren. Möglich sind  $\delta(C-C=O)$  Schwingungen wie sie für aliphatische Ketone üblich sind, oder  $\delta(O-C=O)$  Moden als Zeichen kettenförmigen Monocarboxylsäuren. Mögliche Kandidaten sind auch die  $\alpha(CCC)$  Vibrationen des  $C_6$  Ringes, deren energetische Lage von der Anzahl und Art der Substituenden empfindlich abhängt /CRC-11/. Alle drei Möglichkeiten sprechen jedoch für eine erhebliche Fragmentierung der Benzoesäure. Ein Flachlegen des Benzoesäurerings und eine dadurch bewirkte Intensitätsabnahme auf Grund der Orientierungsauswahlregel /Rös80/ kann schon allein wegen der voneinander abweichenden Peak-Klassifizierung und wegen der starken Variationen des Untergrundes bei 4.2 K Bestrahlung nicht verifiziert werden.

- >> Nach Anlassen werden deutliche Erholungseffekte des Strahlenschadens in Benzoesäure beobachtet. Es liegt keine Cryoprotection vor. <<

Erwärmung führt nicht nur zum Zerfall der nach Bestrahlung bei 4.2K stabilisierten Molekülfragmente, sondern auch zu einem Wiederanwachsen ursprünglicher Vibrationsmoden der unbestrahlten Benzoesäure ( Siehe Bild 6.16 u. 6.17). Am deutlichsten sind die Effekte im Bereich der  $\nu(CH)$  bzw  $\nu(CD)$  Schwingungen. Nicht zuletzt auf Grund thermisch aktivierter Ausheilung von Fehlstellen führt eine einheitlichere chemische Umgebung der Moleküle wieder zu schärferen IETS Resonanzen. Die  $\nu(CC)$  Mode gewinnt wieder an Höhe.

## IETS nach Bestrahlung

Die Wirkungsquerschnitte für Kaltbestrahlung berechnen sich dementsprechend auch zu geringfügig größeren Werten, können aber wegen den neu entstandenen Nachbarintensitäten nur mit großen Fehlern bestimmt werden. Die Reihenfolge der Wirkungsquerschnitte für die verschiedenen Bindungstypen bleibt aber bestehen :  $\sigma(\text{CH}, \text{CD}) > \sigma(\text{CC}) > \sigma(\text{OCO})$ . Ein Kälteschutz liegt also für den intramolekularen Strahlenschaden nicht vor. Es muß eher davon ausgegangen werden, daß noch während der 293K Bestrahlung Defekte ausheilen und der dort sichtbare Strahlenschaden deshalb geringer ausfällt.

>> Erholte 4.2 K Bestrahlungen und 293 K Bestrahlungen führen zu identischen Endzuständen. <<

Ein Vergleich der erhaltenen 4.2 K Bestrahlungen mit den 293 K Bestrahlungen führt nach gleichen Dosen zum gleichen Endzustand in der Dotierung. Auch die Differenzspektren für 293 K Bestrahlung (nicht gezeigt) entsprechen exakt den in Bild 6.16 und 6.17 gezeigten Kurven (D 0 - annealed) für Kaltbestrahlungen. Das heißt die nur bei 4.2 K stabilisierten Fragmente führen bei Erwärmung nicht zu neuen chemischen Bindungen oder Molekülen

## 6.3.2 nach Sauerstoffbestrahlung

Praktisch alle für 3 MeV Protonenbestrahlungen extrahierten Ergebnisse für Benzoesäure können, wie es die Spektren Bild 6.18 und 6.19 im direkten Vergleich mit Bild 6.12 und 6.13 zeigen, für 10 MeV Sauerstoffbestrahlung vollständig übernommen werden. Das heißt, abgesehen von einem geänderten Dosismaßstab, ist die Art des Strahlenschadens und der Fragmentierung unabhängig von der Wahl des Projektils und sicher auch in gewissen Grenzen unabhängig von der Projektilenergie.

Allein bei den neu entstandenen Intensitäten bei 350 meV und 66 meV ist ein Unterschied zu bemerken. Obwohl die übrigen Benzoesäure Moden nach 4.2 k Sauerstoffbestrahlung nach Dosis 5 (Bild 6.18) schon vergleichsweise zur Protonenbestrahlung (Bild 6.12) stark reduziert sind, treten die erwarteten neuen Intensitäten nicht mit vergleichbarer Intensität hervor. Das heißt, insbesondere die neue 350 meV  $\nu(\text{CH})$  Mode, als Anzeichen neuer CH Bindungstypen in Molekülfragmenten, kann nicht mehr bei tiefen Temperaturen stabilisiert werden. Der höhere Wirkungsquerschnitt der Sauerstoffionen führt nicht nur zum Strahlenschaden im Benzoesäuremolekül sondern auch in dessen Fragmenten.

Um wie bei Protonenbestrahlung gleiche Intensitätsänderungen der Vibrationsmoden durch Sauerstoffbestrahlung zu erzielen, reichen erheblich kleinere Dosen aus, als von dem Vergleich der elektronischen Energieverluste der Projektile in Materie (Kap.4.5.3) erwartet wird. Nach dem dort abgeschätzten Faktor 100 wäre die der maximalen Protonendosis entsprechende maximale Sauerstoffdosis  $2.5 \cdot 10^{14}$  Sauerstoffionen/cm<sup>2</sup>. Aber schon nach 2 bis  $4 \cdot 10^{13}$  O/cm<sup>2</sup> entsprechen die Intensitätsabnahmen einander. Ähnlich, wie schon aus der Abnahme des Raumtemperaturwiderstandes der Tunnelkontakte (Kap. 5.3.1, Bild 5.4 und Bild 5.6) abgeleitet, skaliert der Strahlenschaden mit einem Faktor  $10^3$ .

Berechnete Wirkungsquerschnitte für den Strahlenschaden einzelner Bindungstypen sind ebenfalls um einen Faktor 500 bis 1000 größer als für Protonenbestrahlung (Tabelle 6.2).

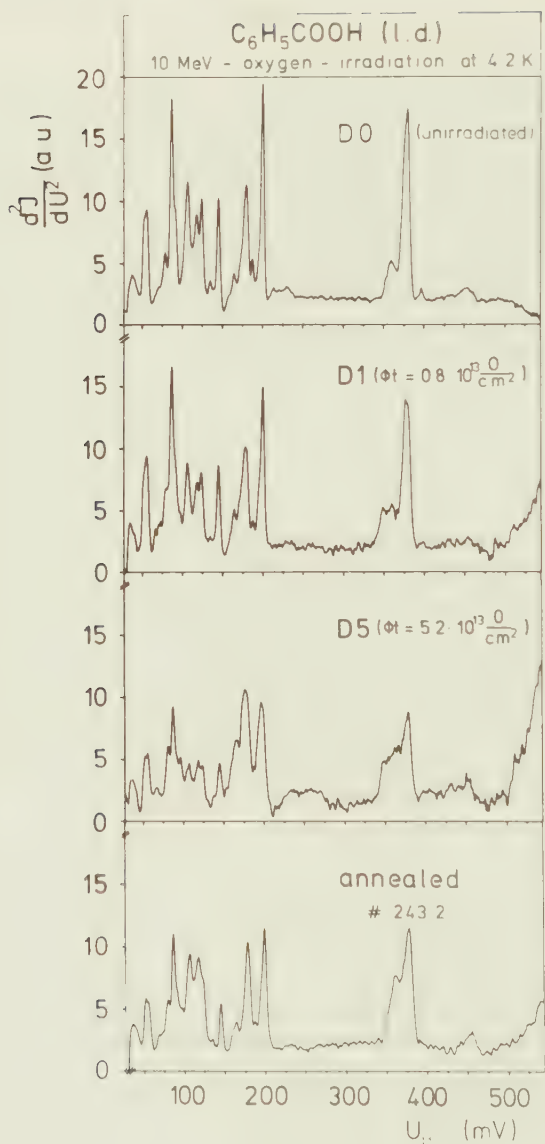


Bild 6.18: IETS Spektren von mit  $C_6H_5COOH$  dotierten  $Al-Al_2O_3-Pb$  Tunnelkontakten nach 4.2 K Sauerstoffbestrahlung

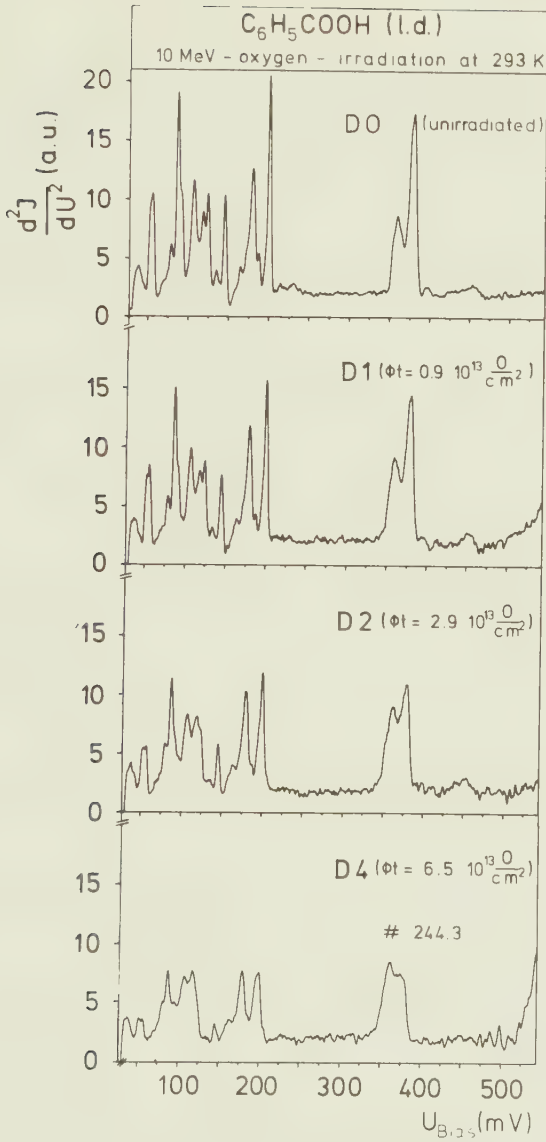


Bild 6.19: IETS Spektren von mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  dotierten  $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Pb}$  Tunnelkontakten nach  $293 \text{ K}$  Sauerstoffbestrahlung

| Bestr. Temp. | $\nu(\text{CH})$ | $\nu_{\Sigma}(\text{OOO})$ | $\nu(\text{OO})$ |
|--------------|------------------|----------------------------|------------------|
| 293 K        | $1250 \pm 300$   | $230 \pm 200$              | $800 \pm 200$    |
| 4.2 K        | $1300 \pm 300$   | $= 0$                      | $450 \pm 200$    |

Tabelle 6.2: Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  ( $10^{-17} \text{ cm}^2$ /Sauerstoffatom) des Strahlenschadens einzelner Bindungen in Benzoesäure nach 10 MeV Sauerstoffbestrahlung.

Das bedeutet, daß der Strahlenschaden nicht mit den Werten des elektronischen Energieverlustes der Projektile im Bereich der Barriere skaliert, sondern, daß noch weitere sekundäre Prozesse in der Bleiaufelektrode in Betracht gezogen werden müssen. Dort können die Projektile Verlagerungskaskaden erzeugen, deren Größe und Anzahl von Projektilart und Projektilenergie abhängen.

Die maximale Energie  $E_m$ , die beim zentralen Stoß übertragen werden kann, ist :

$$E_m = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} * E_1 = 0.057 \text{ MeV } ( 2.66 \text{ MeV } ) ; \quad (\text{Glg.:6.2})$$

wobei  $M_1$  und  $M_2$  die Masse von Projektil und Targetatom (Pb) bezeichnet,  $E_1$  ist die Projektilenergie. Das numerische Ergebnis bezieht sich auf 3 MeV Protonen, während die Angaben in Klammern sich im Folgenden auf 10 MeV Sauerstoff als Projektil beziehen. Für die Abschätzung der Größe der Verlagerungskaskaden berechnet sich unter Zuhilfenahme des Rutherfordwirkungsquerschnittes

$$\frac{d\sigma(E)}{dE} = \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4 M_1}{16 \pi \epsilon_0^2 M_2 E_1 E^2} \quad (\text{Glg.:6.3})$$

die mittlere Energie  $\bar{E}$  eines verlagerten Bleiatoms. Ist  $E_D$  die mittlere Energie, die aufgebracht werden muß, um ein Bleiatom von seinem Gitterplatz zu verlagern, so folgt für  $\bar{E}$  :

$$\bar{E} = \int_{E_D}^{E_m} \frac{d\epsilon(E)}{dE} E dE \quad \Bigg/ \quad \int_{E_D}^{E_m} \frac{d\epsilon(E)}{dE} dE =$$

$$= \frac{E_m * E_D}{E_m - E_D} * \ln(E_m/E_D) \approx E_D * \ln(E_m/E_D)$$

(Glg.:6.4)

Mit  $E_m = 25 \text{ eV /Adr81/}$  und  $E_m \gg E_D$  führt der Logarithmus in Glg.6.4 trotz stark unterschiedlichem  $E_m$  für Protonen und Sauerstoffionen nur zu schwach unterschiedlichen Energien  $\bar{E}$  der primären Ruckstoßatome nämlich :  $\bar{E} = 193 \text{ eV (289) eV}$  . Das heißt, die Verlagerungskaskaden in Blei unterscheiden sich unwesentlich bei 3 MeV Protonen und 10 MeV Sauerstoffbestrahlung. Entscheidend ist die Häufigkeit, mit der diese Verlagerungskaskaden entstehen. Sei  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Verlagerungsstößen des Projektils so folgt :

$$\lambda = \frac{1}{\epsilon_D \varrho} = 10^5 \text{ \AA} \quad (359 \text{ \AA}) ; \quad (\text{Glg.: 6.5})$$

$$\frac{\lambda_{\text{Proton}}}{\lambda_{\text{Sauerstoff}}} = \frac{Z_{\text{Sauerstoff}}^2 * M_{\text{Sauerstoff}} * E_{\text{Proton}}}{Z_{\text{Proton}}^2 * M_{\text{Proton}} * E_{\text{Sauerstoff}}} = 307 ;$$

(Glg.:6.6)

wobei  $\varrho$  die Atomdichte und  $\epsilon_D$  den Rutherfordwirkungsquerschnitt für eine Verlagerungskaskade beschreibt. Es erzeugt also ein Sauerstoffion in einer maximal 2000  $\text{\AA}$  dicken Bleiaufelektrode fast

sechs Verlagerungskaskaden, die ihrerseits wieder in der nahegelegenen Dotierungsmonolage zusätzlich zur Schädigung führen. Dahingegen durchdringt ein Großteil der Protonen die Topelektrode, ohne ein Bleiatom zu verlagern und damit eine Verlagerungskaskade zu erzeugen.

Wird zusätzlich angenommen, daß die Energie je primären Pb-Rückstoßatoms zu 60 % in elastischer Wechselwirkung mit dem Gitter dissipiert wird und daß nur 40 % der Energie zur Verlagerung weiterer Atome verwendet wird, dann kann die Anzahl der verlagerten Atome je primärem Rückstoßatom abgeschätzt werden.

$$\bar{\nu} = E_m * 0.4 / E_0 \quad (\text{Glg.:6.7})$$

Folglich verhält sich die Anzahl  $\lambda$  der je Projektil verlagerten Bleiatome wie :

$$\frac{\lambda_{\text{Proton}}}{\lambda_{\text{Sauerstoff}}} = \frac{\bar{\nu}_{\text{Proton}} * \lambda_{\text{Sauerstoff}}}{\bar{\nu}_{\text{Sauerstoff}} * \lambda_{\text{Proton}}} = \frac{1}{424} \quad ; \quad (\text{Glg.:6.8})$$

In absolutem Maßstab berechnen sich für die maximalen Dosen von  $2.5 * 10^{16}$  Protonen/cm<sup>2</sup> (  $6.5 * 10^{13}$  Sauerstoffionen/cm<sup>2</sup> ) nahezu gleiche Verlagerungsraten je Bleiatom von  $2.3 * 10^{-3}$  (  $2.6 * 10^{-3}$  ).

Eine gleichartige Betrachtung des Wirkungsquerschnittes der Projektil im Targetmaterial der organischen Monolage, d.h. in Kohlenstoff und Wasserstoff, führt bei den genannten Maximaldosen zu Verlagerungen in ca. jedem zweitausendsten Molekül, was sicherlich nicht die Hauptursache für die beobachteten Intensitätsabnahmen in den IETS Spektren sein kann. Es zeigt vielmehr, daß der Strahlenschaden im wesentlichen auf dem elektronischen Energieverlust der Projektil beruht, der durch sekundäre Effekte in der Bleiaufelektrode noch verstärkt werden kann.

Die experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitte nach 30 KeV Elektronen Bestrahlung gemäß Hall et al. /Hal77/ bewegen sich für

Benzoessäure zwischen  $0.17 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{e}^-$  für die  $\nu_s(\text{OCO})$  Schwingung und  $0.38 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{e}^-$  für die  $\nu(\text{CH})$  Schwingung. Sie sind also in gleicher Größenordnung mit den ermittelten Werten dieser Arbeit für Protonenbestrahlung (Tabelle 6.2). Die geringfügig größeren Werte für Protonenbestrahlung müssen im Rahmen der Fehler nicht signifikant sein, könnten aber durch die um den Faktor 3 kleinere Projektilgeschwindigkeit der 3 MeV Protonen gegenüber den 30 KeV Elektronen und die damit längere Wechselwirkungsdauer im Bereich der Barriere oder sekundäre Effekte in der Aufelektrode bedingt sein. Insgesamt deutet auch der Vergleich mit der Elektronenbestrahlung auf Strahlenschaden in Molekülen hin, der im wesentlichen durch den elektronischen Energieverlust bewirkt wird. Das heißt, es werden weniger Atome aus dem Molekülverband heraus gestoßen, als daß chemische Bindungen soweit angeregt werden bis sie aufbrechen. Verändern sich demzufolge die atomaren Abstände des geschädigten Moleküls nur geringfügig, muß sich die Bindung nicht wieder schließen, auch wenn genügend Elektronen aus der nahe gelegenen Metallschicht nachgeliefert werden könnten. Das Molekül bleibt geschädigt.

#### 6.4 Capronsäure und Sorbinsäure

Waren die bisherigen Beobachtungen bei Ameisensäure und Benzoesäure die, daß der Strahlenschaden nach 293 K Bestrahlung kleiner oder gleich dem bei 4.2 K Bestrahlung war, so stellen die beiden Fettsäuren, Capronsäure und Sorbinsäure, ein interessantes Gegenbeispiel dar.

>> Es liegt Kryoschutz ( Cryoprotection ) vor <<

Nach 293 K Bestrahlung ist die Peakreduktion in beiden Fettsäuren deutlich stärker als nach 4.2 K Bestrahlung ( vgl.Bild 6.19 bis 6.22). Zusätzliches Anlassen auf 293 K einer bei tiefen Temperaturen bestrahlten Junction ( Bild 6.19 u. 6.21 ) führt nahezu zu einem gänzlichen Verschwinden der verbliebenen IETS Intensitäten. Die erhaltenen Spektren weisen gleichermaßen wie die Warmbestrahlungen nur noch verschwindende Werte der Ausgangsintensitäten auf.

Das bedeutet, daß tiefe Temperaturen wesentliche Hauptbestandteile des Moleküls während der Bestrahlung stabilisieren und vor dem Zerfall bewahren. Es liegt Kryoschutz vor. Erwärmung auf Raumtemperatur zeigt keinerlei Ansätze für ein Ausheilen des intramolekularen Strahlenschadens und für ein Wiederanwachsen der ursprünglichen IETS Intensitäten. Auch neue Vibrationsmoden, die eventuell auf neue molekulare Strukturen hinweisen wurden, fehlen völlig. Die Moleküle und/oder Fragmente sind nach Ausheilen oder Raumtemperatur Bestrahlung aus dem Bereich der Tunnelbarriere, in den sie durch IETS nachgewiesen werden können, praktisch zum größten Teil verschwunden. Allen Wahrscheinlichkeit nach diffundieren sie durch die Blei-Aufelektrode.

Eine derartige Diffusion ist durchaus möglich und wahrscheinlich, zumal sich die Proben während des Bestrahlungsexperimentes im Vakuum befinden und da man die Diffusion von ganzen Molekülen durch die Topelektrode vom "external doping" Verfahren (Kap.4.2) her kennt. Nimmt man an, daß beispielsweise die Zerstörung einer CC

Bindung und anschließende Absättigung der freien Kohlenstoffvalenz durch ein nahegelegenes H-Atom zu einer reinen Kohlenwasserstoffkette führt, so werden derartige Diffusionsprozesse sehr wahrscheinlich. Diese neuen Moleküle haben ihrerseits keine reaktiven Gruppen, mit denen sie chemisorbieren können. Auch sind sie für ihre "Flüchtigkeit" bekannt. Hexan beispielsweise, kann nicht in Plastikflaschen aufbewahrt werden, da es durch deren Wand diffundiert. Bei 4.2 K ist diese Diffusion noch stark eingeschränkt und der Strahlenschaden führt zu einer vergleichsweise kleinen Reduktion der Intensität gegenüber Warmbestrahlung. Werden die Fragmente durch Anlassen auf Raumtemperatur beweglich, heilen sie nicht mit anderen Fragmenten wieder aus, sondern verlassen die Tunnelbarriere durch die poröse Bleischicht.

#### >> Wirkungsquerschnitte ...<<

Die nach der Exponentialgleichung 6.1 berechneten Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  sind für Sorbinsäure und Capronsäure in Tabelle 6.3 für die beiden Bestrahlungstemperaturen aufgelistet. Der Effekt der Cryoprotection äußert sich in durchwegs größeren Wirkungsquerschnitten für 293 K Bestrahlung gegenüber 4.2 K Bestrahlung. In Capron- und Sorbinsäure erweisen sich ( im Gegensatz zu Benzoesäure und Ameisensäure ) die  $\nu(\text{CH})$  Bindungen als resistenter gegen Bestrahlung als die  $\nu_s(\text{OCO})$  Streckschwingungen der Carboxylgruppe. Eine ähnlich Beobachtung machen Hall et al. /Hal77/ nach 293 K  $e^-$  Bestrahlung für Sorbinsäure, während das Verhältnis in Capronsäure umgekehrt ist. Da man aber im Bereich der  $\nu(\text{CH})$  Moden nicht nur die Schwingungen des ungeschädigten Moleküls findet, sondern auch die CH Schwingungen etwaiger Fragmente, ist die Aussagekraft nicht sehr hoch.

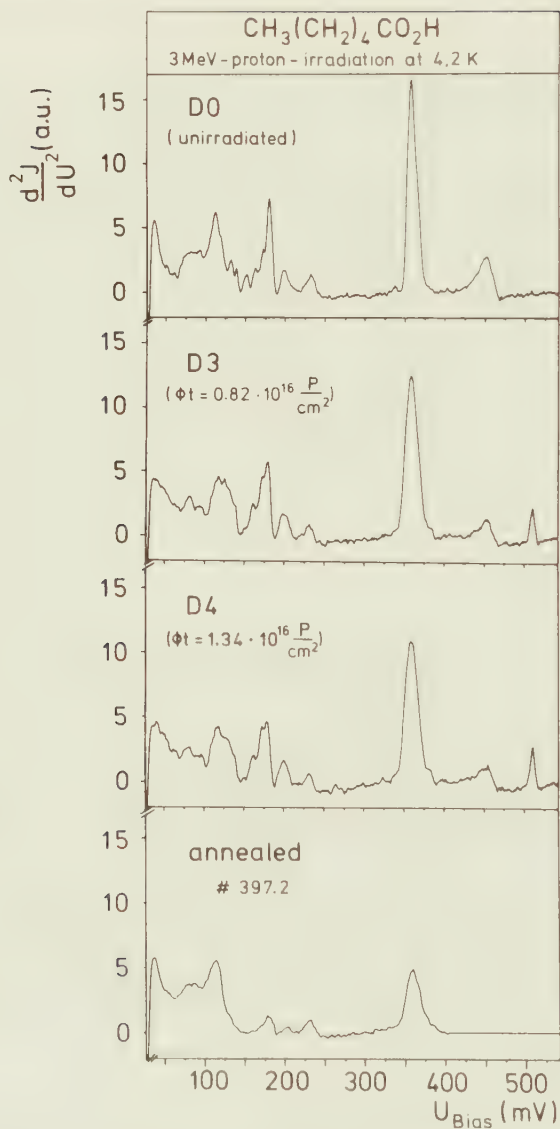


Bild 6.19: IETS Spektren von mit  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$  dotierten Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pb Tunnelkontakten nach 4.2 K Protonenbestrahlung

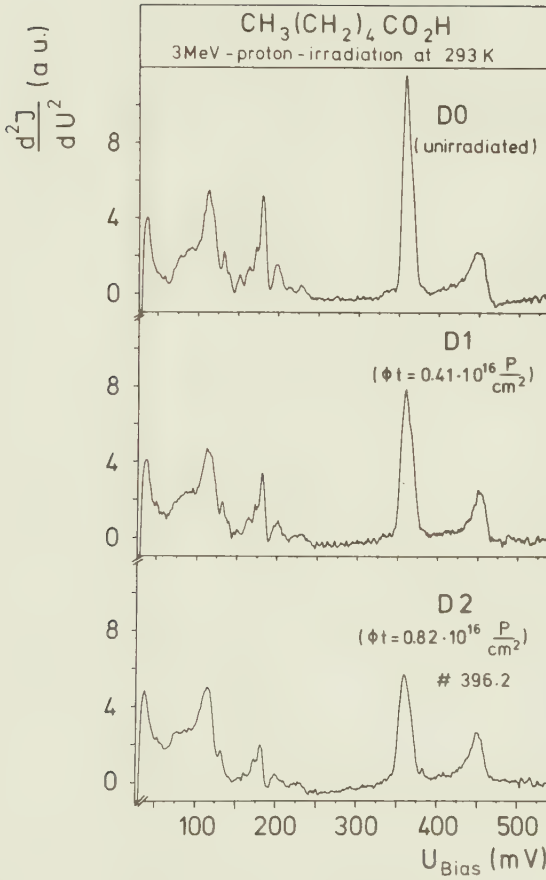
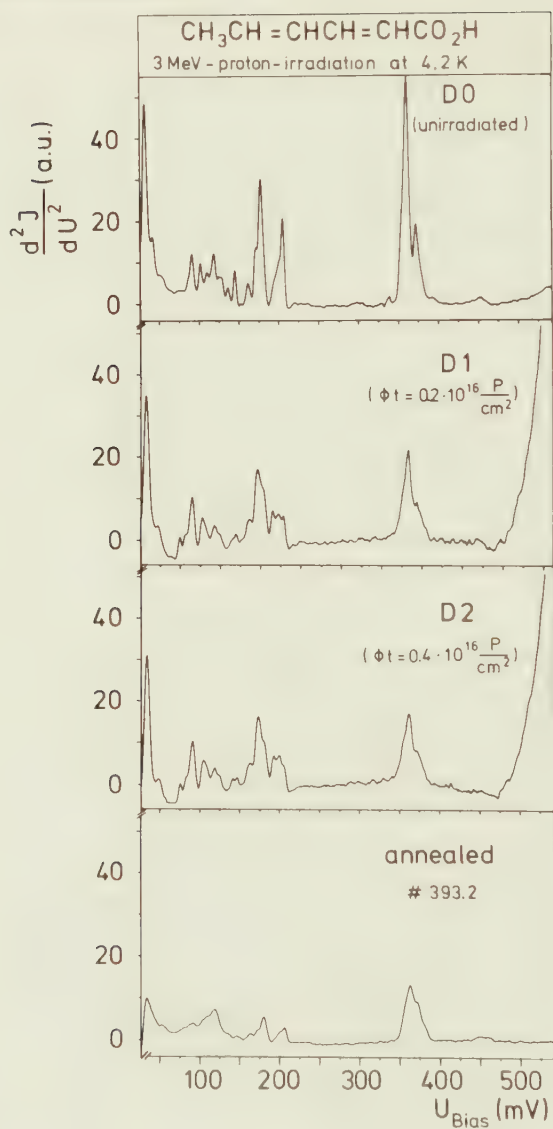


Bild 6.20: IETS Spektren von mit  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$  dotierten Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontakten nach 293 K Protonenbestrahlung.



**Bild 6.21:** IETS Spektren von mit  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$  dotierten  $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-Pb}$  Tunnelkontakten nach 4.2 K Protonenbestrahlung.

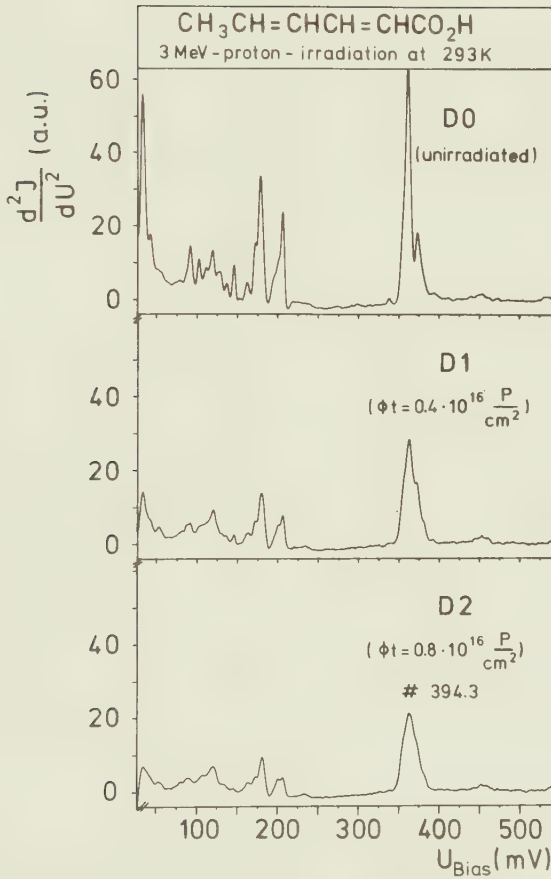


Bild 6.22: IETS Spektren von mit  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$  dotierten  $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-Pb}$  Tunnelkontakten nach 293K Protonenbestrahlung.

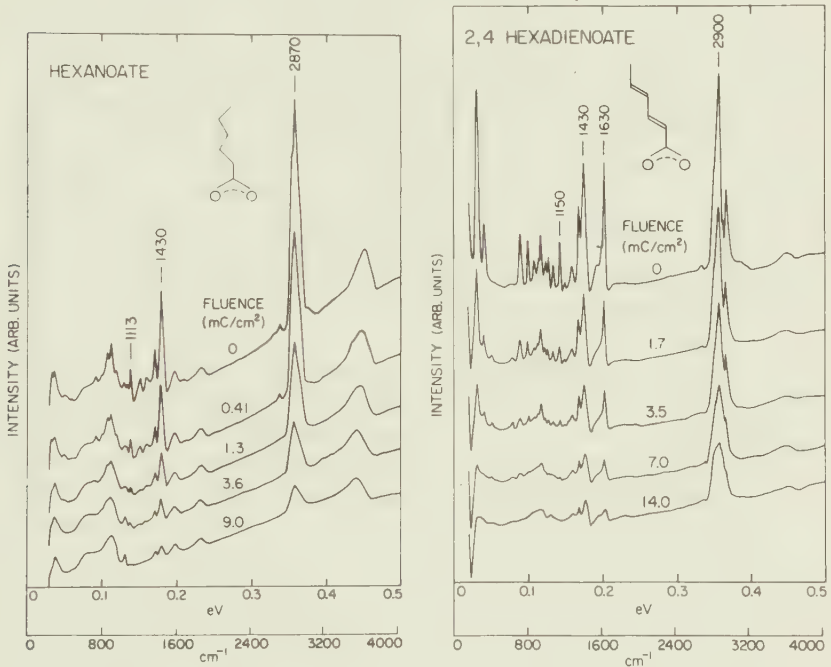
| Capronsäure | $\nu(\text{CH})$ | $\nu_s(\text{OCO})$ |                          |
|-------------|------------------|---------------------|--------------------------|
| 293 K       | $6.9 \pm 1.0$    | $12.0 \pm 3.0$      |                          |
| 4.2 K       | $1.2 \pm 0.5$    | $1.8 \pm 1.0$       |                          |
| Sorbinsäure | $\nu(\text{CH})$ | $\nu_s(\text{OCO})$ | $\nu(\text{C}=\text{C})$ |
| 293 K       | $6.5 \pm 1.0$    | $11.5 \pm 2.0$      | $21.0 \pm 4.0$           |
| 4.2 K       | /                | $5.0 \pm 1.0$       | $14.9 \pm 1.0$           |

Tabelle 6.3: Wirkungsquerschnitte  $\sigma / (10^{-17} \text{ cm}^2/\text{Proton})$  zum Vergleich des Strahlenschadens in CH-, CO- und CC-Bindungen in Capronsäure und Sorbinsäure als Funktion der Bestrahlungstemperatur nach Protonenbestrahlung.

Interessant ist die im Vergleich zu den übrigen untersuchten Bindungen des Moleküls die hohe Strahlenempfindlichkeit der C=C Doppelbindung. Sie zeigt den höchsten für Protonenbestrahlung berechnete Wirkungsquerschnitt. Eine starke Lokalisation von Bindungselektronen in der Doppelbindung führt hier zu relativ kleinen Resonanzenergien der Bindungen im Molekül und damit zu einer hohen Strahlenempfindlichkeit. Notwendige Folge einer bevorzugten Zerstörung dieser C=C Bindungen ist somit die Teilung des Moleküls, dessen eine Hälfte sich, wie oben erläutert, als Kohlewasserstoffkette bei Raumtemperatur verflüchtigt.

Deutlich ausgeprägt findet sich ausschließlich bei 4.2 K Bestrahlung bei 510 meV wieder eine neue, dieses Mal scharfe, Vibrationsmode in Capronsäure. Bei gleicher Energie ist sie bereits in undotierten Kontakten entdeckt worden (Kap 6.1). Ihr Erscheinen ist verhältnismäßig regellos. Das heißt, sie wurde auch in weiteren Ameisensäure und Benzoesäure Tunnelkontakten stellenweisen mehr oder weniger ausgeprägt beobachtet, jeweils aber immer nur nach Kaltbestrahlungen. Bei 293 K ist sie nicht mehr stabil. Ihr Ursprung kann nicht über das in Kap.6.1 schon gesagte hinaus geklärt werden,

und ist deshalb sicherlich nicht als ein markanter Unterschied zwischen Capronsäure und Sorbinsäure nach 4.2 K Bestrahlung zu werten.



**Bild 6.23:** IETS Spektren von mit Capronsäure und Sorbinsäure dotierten Tunnelkontakten nach 30 keV Elektronenbestrahlung /Hal77/. Zum Vergleich wurden die Spektren nicht wie in der vorliegenden Arbeit untergrundbereinigt, sondern in der peakfreien Zone zwischen 235 meV und 270 meV auf gleich Steigungen normiert.

Bild 6.23 zeigt die Ergebnisse von Hall et al./Hal77/ für 30 keV Elektronenbestrahlungen. Die dort von den Autoren bestimmten Wirkungsquerschnitte sind wieder wie bei Benzoesäure für Elektronenbestrahlung von gleicher Größenordnung wie für 293 K Protonenbestrahlung. Auch beobachtet man eine fast völlige Zerstörung des

Moleküls in ganz ähnlicher Weise wie bei Protonen-Bestrahlung. Die Schädigungsmechanismen sollten also die gleichen sein.

## 7.0 Zusammenfassung

Die Experimente zeigen den Wert einer insitu Tieftemperatur-Vibrationsspektroskopie für die Untersuchung des Strahlenschadens an chemischen Adsorbaten. Einmaliges Erwärmen der bei 4.2 K bestrahlten Probe führt zum Verlust fast aller bei tiefen Temperaturen erzeugten und stabilisierten Molekülfragmente. In Ameisensäure heilen die durch Bestrahlung induzierten Defekte durch Anlassen teilweise wieder aus. Fettsäuren, wie Capronsäure und Sorbinsäure, werden durch tiefe Temperaturen stabilisiert. Dort liegt Cryoschutz vor.

Die Inelastische Elektron Tunnel Spektroskopie bewährt sich als ausgezeichnetes Instrument zur Verfolgung des Strahlenschadens in organischen Monolagen nach Raumtemperatur- und Tieftemperatur-Bestrahlung. Durch ihren Einsatz bei tiefen Temperaturen erlaubt sie die insitu Bestimmung des Vibrationsspektrums der Dotiersubstanz ohne die Proben aufwärmen zu müssen. Sie gestattet beim Nachweis neuer und alter Schwingungen den gleichzeitigen Zugang zu raman- und infrarotaktiven Vibrationsmoden bei höchster Nachweisempfindlichkeit.

Die klassische Kombination des Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pb Tunnelkontaktes erweist sich als ein äußerst stabiles System bei Ionenbestrahlung. Selbst hohen Ionendosen und mehrfachen Temperaturzyklen zwischen 4.2 und 293 K hält sie stand. Durch ein gesondertes Bestrahlungsexperiment dieser undotierten Kontakte konnte der Strahlenschaden in der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Barriere bestimmt werden, um ihn in den folgenden Bestrahlungen dotierter Kontakte von den molekülspezifischen Effekten zu trennen.

Ein konsequenter Vergleich zwischen deuterierten und nicht deuterierten Molekülen ermöglichte vor Bestrahlung eine zuverlässige Klassifizierung der Vibrationsmoden und lieferte eindeutige Indizien bei der Interpretation der IETS Spektren nach Bestrahlung.

Die experimentellen Anforderungen konzentrierten sich auf die zuverlässige reproduzierbare Herstellung von Tunnelkontakten mit verschiedenen organischen Dotierungen in Ihrer Zwischenschicht,

## Zusammenfassung

sowie auf die Durchführung der ersten vergleichenden 293 K und 4.2 K Ionenbestrahlungen für IETS Messungen an der Erlangeren Tieftemperatur Bestrahlungsanlage am Tandem Van de Graaff Ionenbeschleuniger.

Messungen des Tunnelwiderstandes und der dynamischen Leitfähigkeit lieferten erste Maßstäbe für den integralen Strahlenschaden in der Dotierungsmonolage und für dotierungstypische Veränderungen in der Tunnelbarriere. Der enorme Untergrundanstieg in IETS Spektren von Benzoesäure und Sorbinsäure nach 4.2 K Bestrahlung konnte mit Hilfe des 5-Parameter Barrierenmodells und einer Anpassung der dynamischen Leitfähigkeiten an dieses auf gemeinsame Änderungen in der Tunnelbarriere zurückgeführt werden, die offensichtlich typisch für C=C Doppelbindungen sind.

Computerunterstützte Datenaufnahme ermöglichte die Messung rauscharmer IETS Spektren in der "hauschneidigen" Umgebung der Experimentierhallen am Beschleuniger. Sie ist auch unabdingbare Voraussetzung für Normierung und Untergrundbereinigung der Spektren zum direkten Vergleich untereinander, trotz geänderter Tunnelkontaktwiderstände und geändertem elastischen Untergrund nach Bestrahlung.

Bei der Vielfältigkeit der unterschiedlichen Effekte nach 4.2 K oder 293 K Ionenbestrahlung sind die Ergebnisse der Messung der Tunnelkontaktwiderstände, dyn. Leitfähigkeiten und IETS Spektren vor 293 K Bestrahlungen immer identisch mit auf diese Temperatur erhalten 4.2 K Bestrahlungen. Das heißt, tiefe Temperaturen haben keinen Einfluß auf den primären Strahlenschaden im Molekül, sondern sie unterdrücken Ausheil- und Diffusionsprozesse, die bei Raumtemperatur sofort ablaufen würden.

Generell wächst die Strahlenresistenz von Capronsäure und Sorbinsäure über Ameisensäure zu Benzoesäure. Letzteres Molekül vermag am ehesten, auf Grund der hohen Resonanzenergien seiner Bindungen inelastische elektronische Anregungen in nicht dissoziative Kanäle abzuleiten. Innerhalb eines Moleküls zeigen die einzelnen Bindungstypen stark unterschiedliche Intensitätsabnahmen infolge von

Ionenbestrahlung. Berechnete Wirkungsquerschnitte liefern molekulartypische Reihenfolgen der Strahlenresistenz für C-H, C-O, C-C und C=C Bindungen.

Durch den Vergleich von Proton- und Sauerstoffbestrahlung von Benzoesäure werden Rückschlüsse auf den Mechanismus der Strahlenschädigung möglich. Nicht die Verlagerung von Molekülatoemen durch Stoß mit den Projektilen bewirken die Intensitätsabnahmen, sondern elektronische Anregungen und Aufbrechen der chemischen Bindungen entsprechend dem elektronischen Energieverlust der Projektille in der Barriere. Sekundäre Effekte auf Grund von Verlagerungskaskaden in der Blei - Topelektrode führen zu einer zusätzlichen Strahlenschädigung. Die Schädigungsmechanismen entsprechen denen der Elektronen Bestrahlung.

Im Hinblick auf die eingangs erläuterten Fragestellungen aus Astronomie, Strahlenchemie und elektronenspektroskopischen Untersuchungsmethoden wurde gezeigt, daß die Methode der IETS Spektroskopie nach Ionenbestrahlung ein sehr informatives Werkzeug für den Strahlenchemiker ist. Eine hohe Strahlenresistenz von einzelnen Molekülen ist offensichtlich keine hinreichende Bedingung für deren Vorkommen im interstellaren Raum. Auch führt die Verwendung tiefer Temperaturen bei elektronenspektroskopischen Untersuchungsmethoden hauptsächlich zu einer Untendrückung von Diffusionsprozessen und einem Einfrieren der geometrischen Lage von Molekülen und ihren Fragmenten. Der intramolekulare Strahlenschaden selbst ist von der Bestrahlungstemperatur unabhängig.

## 8.0 Anhang

### 8.1 Bezeichnung der Normalschwingungen

Zur Bezeichnung der Normalschwingungen in einem Molekül finden sich in der Literatur die verschiedensten Nomenklaturen. Die strengste Systematik nummeriert nach gruppentheoretischen Gesichtspunkten, wie beispielsweise Wilson /Wil34/ für das Benzolmolekül. Da es aber meistens ausreicht, nur eine Angabe über die an der Schwingung hauptsächlich beteiligten Atomsorten und ihren Schwingungstyp zu machen, werden in dieser Arbeit zur Bezeichnung der Schwingungsmoden folgende gebräuchliche Symbole verwendet /Szy66/Hed71/Gun83/CRC-11/:

$\nu$  : Streckschwingungen bei denen nur Bindungslängen verändert werden.

$\nu_s$  : symmetrische Streckschwingung

$\nu_a$  : asymmetrische Streckschwingung

$\beta$  : Biegeschwingung innerhalb der Molekülebene ( meist X-H Bindg.)

$\gamma$  : Biegeschwingung außerhalb der Molekülebene ( meist X-H Bindg.)

$\delta$  : Deformations- oder Biegeschwingungen bei denen im wesentlichen Bindungswinkel, weniger aber Atomabstände variieren.

( z.B. Drill-, Kipp-, Schaukel- und Scherschwingungen )

$\alpha$  : Winkeldeformationsschwingungen in der Molekülebene

( z.B.  $\alpha(\text{CCC})$  des Benzolrings )

Die den griechischen Buchstaben folgenden Klammern, z.B.  $\nu(\text{CH})$ , bezeichnen dabei die an der Schwingung hauptsächlich beteiligten Atome des Moleküls.

## 8.2 Normalschwingungen des Benzolringes

Wilson /wil34/ stellte die Normalschwingungen des Benzolringes nach gruppentheoretischen Gesichtspunkte zusammen und ordnete ihnen Nummern und Buchstaben zu.

Mit den Buchstaben  $\Psi, Z$  und  $W$  sind Translationsschwingungen und Rotationsschwingungen des gesamten Benzol-Molekuls bezeichnet, die im Falle der in dieser Arbeit betrachteten fest an der  $Al_2O_3$  Oberfläche chemisorbierten Benzoesäure nicht angeregt werden können. Die mit Nummern klassifizierten Vibrationen zeigen die "inneren" Molekulschwingungen. Pfeile sowie "+" und "-" Zeichen deuten die Bewegungsrichtung der Atome in der Bildebene und senkrecht zu dieser an.

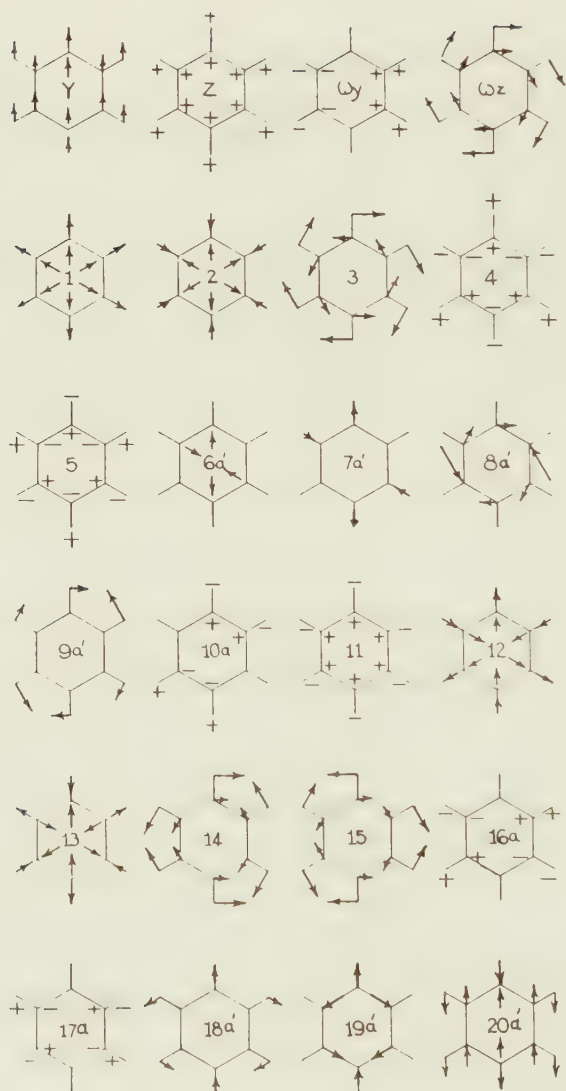


Bild 8.1 : Normalschwingungen des Benzolrings nach Wilson /Wil34/



## 7. Literaturverzeichnis

- /Adr81/ H. Adrian, Doktorarbeit,  
Universität Erlangen-Nürnberg (1981)
- /And77/ H.H. Andersen und J.F. Ziegler,  
Stopping Powers And Ranges In All Elements  
vol. 3, Pergamon Press (1977)
- /Beh84/ R. Bahrle, W. Rosner, H. Adrian, G. Saemann-Ischenko,  
F. Bömmel und L. Söldner  
Nucl. Instr. Methods B2, 725 (1984)
- /Bin82/ G. Binning, R. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel  
Phys. Rev. Let. 49, 57 (1982)
- /Bow77/ W.M. Bowser und W.H. Weinberg  
Surf. Sci. 64, 377 (1977)
- /Bow80/ W.M. Bowser und W.H. Weinberg  
J. Am. Chem. Soc. 102, 4720 (1980)
- /Bri70/ W.F. Brinkman, R.C. Dynes und J.M. Rowell  
J. Applied Physics 41, 1915 (1970)
- /Bro78/ N.M.D. Brown, R.B. Floyd und D.G. Walmsley  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 75, 17 (1979)
- /Cas76/ D.A. Cass, H.L. Strauss und P.K. Hansma  
Science 192, 1130 (1976)
- /Ced81/ R.A. Cederberg  
Surf. Sci. 103, 148 (1981)
- /Chr70/ H.R. Christen, Chemie,  
Diesterweg-Salle, Frankfurt am Main (1970)
- /Chr71/ L.G. Christopherou, Atomic and Molecular Radiation  
Physics, J. Wiley, London (1971)
- /Cla80/ J.M. Clark und R.V. Coleman  
J. Chem. Phys. 73, 2156 (1980)
- /Col78/ R.V. Coleman, J.M. Clark und C.S. Korman  
Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy  
ed. T. Wolfgram, Springer Verlag Berlin (1982)
- /Col82/ R.V. Coleman, Tunneling Spectroscopy,  
ed. P.K. Hansma, Plenum Press New York (1982)

- /Cos78/ V.E. Cosslett  
J. of Microscopy 113, 113 (1978)
- /CRC-1/ CRC Handbook of Chemistry and Physics  
64. Ausgabe 1984, CRC Press Inc. Boca Raton  
Florida, USA
- /CRC-11/ J.G. Grasselli, W.M. Ritchey  
Atlas of Spectral Data and Physical Constants  
of Organic Compounds, 2nd edition, vol. 1,  
CRC Press Incorporation, Cleveland Ohio, USA
- /Dav78/ A.S. Davidow, Quantenmechanik,  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften (1976)
- /Die80/ I. Dietrich, F. Fox, E. Knappek, G. Lefrank,  
G. Nachtrieb, R. Weyl und H. Zerbst.  
Electron Microscopy at Molecular Dimensions,  
ed. W. Baumeister und W. Vogell  
Springer Verlag Berlin (1980)
- /Dra82/ R.R. Dragoset, E.S. Phillips und R.V. Coleman  
Phys. Rev. B 26, 5333 (1982)
- /Dub75/ J. Dubochet  
J. Ultrastruct. Res. 52, 276 (1975)
- /Ell80/ G. Ellerhorst, W. Gerhartz und F.W. Grevels  
Inorg. Chem. 19, 67 (1980)
- /Feu79/ T.E. Feuchtwang  
Phys. Rev. B 20, 430 (1979)
- /Flo78/ R.B. Floyd und D.G. Walmsley  
J. Phys. C. 11, 4601 (1978)
- /Gau84/ S. Gauthier, S. de Cheveigné, J. Klein und M. Belin  
Phys. Rev. B 29, 1748 (1984)
- /Gei69/ A.L. Geiger und B.S. Chandrasekhar  
Phys. Rev. 188, 1130 (1969)
- /Gla77/ R.M. Glaeser und K.A. Taylor  
J. of Microscopy 112, 127 (1977)
- /God81/ L.M. Godwin, H.W. White und R. Elliatoglu  
Phys. Rev. B 23, 5688 (1981)
- /Gre61/ J.H.S. Green, W. Kynaston und R.S. Lindsey  
Spectr. Acta 17, 486 (1961)

## Literatur

- /Gre81/ F.H. Grevels, J.G.A. Reuvers und J. Takats  
J. Am. Chem. Soc. 103, 4069 (1981)
- /Gün83/ H. Günzler und H. Böck, IR-Spektroskopie,  
Physik-Verlag Weinheim (1983)
- /Han74/ P.K. Hansma und R.V. Coleman  
Science 184, 1369 (1974)
- /Han75/ P.K. Hansma und M. Parikh  
Science 188, 1304 (1975)
- /Han77/ P.K. Hansma  
Phys. Rep. 30, 145 (1977)
- /Han82/ P.K. Hansma, Tunneling Spectroscopy,  
Plenum Press New York (1982)
- /Hal77/ J.T. Hall, P.K. Hansma und M. Parikh  
Surf. Sci. 65, 552 (1977)
- /Hal78/ J.T. Hall and P.K. Hansma  
Surf. Sci. 76, 61 (1978)
- /Hay83/ B.E. Hayden, K. Prince, D.P. Woodruff und  
A.M. Bradshaw,  
Phys. Rev. Let. 51, 475 (1983)
- /Hed71/ H.J. Hedinger, Infrarotspektroskopie,  
Akad. Verlagsgesellschaft Frankfurt (1971)
- /Her45/ G. Herzberg  
Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules  
Van Nostrand Reinhold Company, New York (1945)
- /Hip81/ K.W. Hipps und U. Mazur  
Inorg. Chem. 20, 1391 (1981)
- /Hip82/ Fortranprogramm von K.W. Hipps
- /Hip83/ K.W. Hipps,  
J. Electr. Spect. 30, 275 (1983)
- /Hun79/ W.T. Huntress und G.F. Mitchell  
Astrophys. J. 231, 456 (1979)
- /Iga83/ J. Igalson und J.G. Adler  
Phys. Rev. B 28, 4970 (1983)
- /Jak66/ R.C. Jaklevic und J. Lambe  
Phys. Rev. Let. 17, 1139 (1966)
- /Jak77/ R.C. Jaklevic und M.R. Gaerttner  
Appl. Phys. Let. 30, 646 (1977)

- /Kin76.1/ J. Kirtley und P.K. Hansma  
Phys. Rev. B 13, 2910 (1976)
- /Kin76.2/ J. Kirtley, D.J. Scalapino und P.K. Hansma  
Phys. Rev. B 14, 3177 (1976)
- /Kin79/ J. Kirtley and P. Soven  
Phys. Rev. B 19, 1812 (1979)
- /Kin80/ J. Kirtley und J.T. Hall  
Phys. Rev. B 22, 848 (1980)
- /Kle73/ J. Klein, A. Lèger, M. Belin und D. Défourneau  
Phys. Rev. 7, 2336 (1973)
- /Kor-77/ C.S. Korman und R.V. Coleman  
Phys. Rev. B 15, 1877 (1977)
- /Kor79/ C.S. Korman, J.C. Lau, A.M. Johnson und R.V. Coleman  
Phys. Rev. B 19, 994 (1979)
- /Kro77/ R.M. Kroeker und P.K. Hansma  
Surf. Sci., 67, 362 (1977)
- /Kro82/ R.M. Kroeker und J. Pacansky  
J. Chem. Phys. 77, 4955 (1982)
- /Lam68/ J. Lambe und R.C. Jaklevic  
Phys. Rev. 165, 821 (1968)
- /Lan75/ J.D. Langan und P.K. Hansma  
Surf. Sci. 52, 211 (1975)
- /Lau81/ J.C. Lau und R.V. Coleman  
Phys. Rev. B 24, 2985 (1981)
- /Leg72/ A. Lèger, J. Klein, M. Belin und D. Defourneau  
Solid State Comm. 11, 1331 (1972)
- /Leg76/ A. Lèger, B. Delmas, J. Klein und S. de Cheveigne  
Revue de Physique Appliquée 11, 309 (1976)
- /Lew74/ B.F. Lewis, M. Mosesman und W.H. Weinberg  
Surf. Sci. 41, 142 (1974)
- /Lie82/ M. Liehr, Doktorarbeit,  
Techn. Hochschule Aachen (1982)
- /Lie85/ M. Liehr, P.A. Thiry, J.J. Pineaux und R. Caudano,  
Phys. Rev B 23, 42 (1985)
- /Mor84/ J. Moreland und P.K. Hansma  
Rev. Sci. Instr. 55, 399 (1984)

## Literatur

- /Mul79/ M.F. Muldoon, R.A. Dragoset und R.V. Coleman  
Phys. Rev. B 20, 416 (1979)
- /Nor70/ L.C. Northcliff and R.F. Schilling  
Range and Stopping Power Tables for Heavy Ions  
Nuclear Data Tables A7, 233 (1970)
- /Par76/ M. Parikh, J.T. Hall und P.K. Hansma  
Phys. Rev. A 14, 1437 (1976)
- /Par82/ M. Parikh, Tunneling Spektroskopie  
ed. P.K. Hansma, Plenum Press New York (1982)
- /Par80/ G.M. Parkinson, W. Jones und J.M. Thomas  
Electron Microscopy at Molecular Dimensions,  
ed. W. Baumeister und W. Vogel  
Springer Verlag Berlin (1980)
- /Pou75/ C.J. Pouchert, The Aldrich Library of Infrared  
Spectra 2nd ed., Aldrich Chem. Comp.  
Cedar Knolls N.J., USA (1975)
- /Rat78/ J. Rath und T. Wolfram  
Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy,  
Springer-Verlag Berlin (1978)
- /Ric54/ M. Rich und R. Maday, Range Energy Tables,  
Atomic Energy Commission, USA (1954)
- /Ros80/ W. Rösner, Diplomarbeit,  
Universität Erlangen-Nürnberg (1980)
- /Sca67/ D.J. Scalapino und S.M. Marcus  
Phys. Rev. Let. 18, 459 (1967)
- /Sie72/ G. Siegel  
Z. Naturforschung 27a, 325 (1972)
- /Sim63 1/ J.G. Simmons  
J. Applied Physics 34, 1793 (1963)
- /Sim63 2/ J.G. Simmons  
J. Applied Physics 34, 2581 (1963)
- /Sim73/ M.G. Simonsen und R.V. Coleman  
Phys. Rev. B 8, 5875 (1973)
- /Sim74/ M.G. Simonsen, R.V. Coleman und P.K. Hansma  
J. Chem. Phys. 61, 3789 (1974)
- /Sim74.1/ M.G. Simonsen, Doktorarbeit  
University of Virginia, USA (1974)

- /Smi77/ D. Smith und N.G. Adams  
Astrophys. J. 217, 741 (1977)
- /Ste61/ C.V. Stephenson, W.C. Coburn und W.S. Wilcox  
Spectr. Acta 17, 933 (1961)
- /Szy66/ H.R. Szymanski, Infrared Handbook,  
Plenum Press New York (1966)
- /Til82/ B. Tilquin, L.M. Fontaine, P. Claes et al.,  
Radiation effects 66, 9 (1982)
- /Vrb72/ J. Vrba and S.B. Woods  
Can. J. Phys. 50, 546 (1972)
- /Wal80.1/ D.G. Walmsley, W.J. Nelson, N.M.D. Brown und  
R.B. Floyd, Appl. Surf. Sci. 5, 107 (1980)
- /Wal80.2/ D.G. Walmsley, Vibrational Spectroscopy of  
Adsorbates,  
ed. R.F. Willis, Springer Verlag Berlin (1980)
- /Wal82/ D.G. Walmsley und W.J. Nelson  
Tunneling Spectroscopy, ed. P.K. Hansma  
Plenum Press New York (1982)
- /Wei82/ W.H. Weinberg, Tunneling Spectroscopy,  
ed. P.K. Hansma, Plenum Press, New York (1982)
- /Wil34/ E.B. Wilson Jr.,  
Phys. Rev. 45, 706 (1934)
- /Win83/ M. Winnewisser, G. Winnewisser  
Phys. Blätter 39, 9 (1983)
- /Win85/ G. Winnewisser  
Sterne und Weltraum 24, 16 (1985)
- /Wol78/ T. Wolfram,  
Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy  
Springer-Verlag Berlin (1978)
- /Yan82/ W.J. Yang und W.H. White  
Surf. Sci. 118, 303 (1982)



### Danksagung

Mein besonderen Dank gilt Herrn Prof. G. Saemann-Ischenko für die Überlassung dieses überaus interessanten Themas und sein stetes Interesse am Fortgang meiner Arbeit.

Viele interessante Impulse lieferte Dr.H. Adrian durch seine immerwährende Diskussionsbereitschaft.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. P.K. Hansma für seine freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe während meines Studienaufenthaltes in den USA, sowie meinen Studienkollegen "von Anfang an" Rolf Blank und Richard Knauf für ihre stete Hilfsbereitschaft und Freundschaft.

Die aufwendigen Bestrahlungsexperimente am Beschleuniger wären nicht ohne die Übernahme unzähliger Mess-Schichten durch folgende Kollegen durchführbar gewesen: R.Adlwarth, Dr.H.Bieger, M.Blasche, J. Burger, A.Grassmann, U.Hagen, G.Holter, B.Kandolf, M.Kerling, R.Köllner, G.Lamatsch, Dr.M.Lehmann, A.Meinelt, W.Möhle, Dr.C.Nölscher, F.Pfirsch, W.Schindler, Dr.W.Schmidt, B.Schuster, K.Söldner, Dr.L.Söldner, H.Stüwe, M.Theiler, A.Thomä, D.Velte, W.Woznik. Bei ihnen allen bedanke ich mich auch für das stets gute Arbeitsklima in der Gruppe. Besondere Worte des Dankes gelten hierbei Herrn F.Bömmel und Herrn B.Hensel für ihre vielfältige Unterstützung in Sachen Datenverarbeitung.

Für die schnelle Erledigung vieler Arbeiten seien an dieser Stelle stellvertretend für alle technischen Dienste des Instituts die Herren Harrer, Merkel, Muhr und Nickel genannt, sowie Frau Chucholowius für die Anfertigung zahlreicher technischer Zeichnungen.

Herr Dr.Veit vom Institut für anorg. Chemie unterstützte mich durch die Messung von Infrarot- und Ramanspektren.

Größter Dank gilt jedoch meiner Frau und meinen Eltern, ohne deren Unterstützung und verständiges Entgegenkommen diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.



## Lebenslauf

22.03.56 geboren in Regensburg  
Eltern : Bernd Behrle, Geschäftsführer  
Berthild Behrle, geborene Menzen  
Diplom - Handelslehrerin

1962 -1966 Besuch der Grundschule in Regensburg

1966 - 1975 Besuch des mathematisch - naturwissenschaftlichen  
Goethe - Gymnasiums in Regensburg

Juni 1975 Allgemeine Hochschulreife

1975 - 1976 Ableistung der allgemeinen 15 - monatigen  
Wehrpflicht bei der Marine an Bord des  
Zerstörers Lütjens

Nov. 1976 Immatrikulation für das Studienfach Physik an der  
Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg

Nov 1978 Diplom - Vorprüfung Physik

1980 - 1981 Diplomarbeit am Physik. Institut bei Herrn  
Prof. G. Saemann-Ischenko

Nov. 1981 Diplom - Hauptprüfung Physik

1982 - 1985 Promotionsstudium und wissenschaftlicher  
Angestellter am Physikalischen Institut der  
Universität Erlangen-Nürnberg

Aug. 1983 viermonatiger Forschungsaufenthalt im Department  
of Physics, University of California, Santa Barbara  
in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. P.K. Hansma

25.5.85 Eheschließung mit Gabriele Behrle geborene Wiggers









